



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

OSTWALD'S KLASSIKER DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

8. Gebunden.

Es sind bis jetzt erschienen aus den Gebieten der

Nr. 1

› 2

› 7

› 10

› 11

› 12

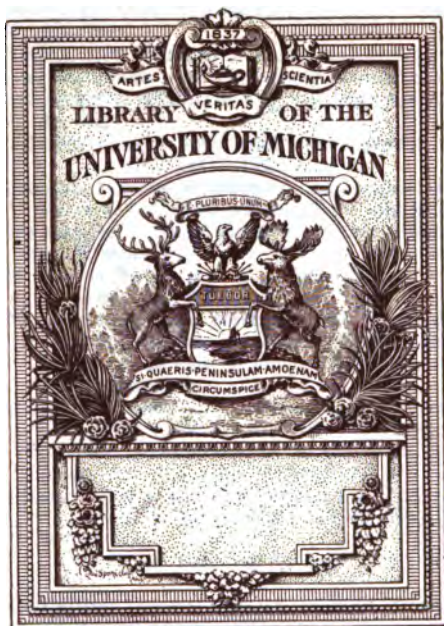
› 13

› 20

› 21

› 23

› 24



Tausend.

arten Ver-
ings- und
e Auflage.

Herausg.

n Ströme.

ionen üb.
n. 2. Tag
sg. v. A.

nmels od.
runge des
gehandelt.
M 2.40.
'85-1786.)
) M 1.80.
ausg. von

r Elektro-
ostwald.

d. (142 S.)

onen über
im Text.
Oettin-

- › 25. — — — Anhang zum 3. u. 4. Tag, 5. u. 6. Tag, mit 23 Fig. im Text. Aus dem Italien. u. Latein. übers. u. herausg. von A. von Oettingen. (66 S.) M 1.20.
- › 31. Lambert's Photometrie. (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbræ). (1760.) Deutsch herausg. v. E. Anding. Erstes Heft: Theil I und II. Mit 35 Fig. im Text. (135 S.) M 2.—.
- › 32. — — — Zweites Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Figuren im Text. (112 S.) M 1.60.
- › 33. — — — Drittes Heft: Theil VI und VII. — Anmerkungen. Mit 8 Figuren im Text. (172 S.) M 2.50.

QC
307
A57

- Nr. 36. **F. Neumann**, Über ein allgemein. Princip der mathemat. Theorie inducirter elektr. Ströme. (1847.) Herausg. von C. Neumann. Mit 10 Fig. im Text. (96 S.) M 1.50.
- » 37. **S. Carnot**, Betrachtungen üb. d. bewegend. Kraft d. Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übersetzt und herausgegeben von W. Ostwald. Mit 5 Figuren im Text. (72 S.) M 1.20.
- » 40. **A. L. Lavoisier u. P. S. de Laplace**, Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. v. J. Rosenthal. Mit 13 Figuren im Text. (74 S.) M 1.20.
- » 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong u. Petit, Rudberg, Magnus, Regnault**. (1802-1842.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfiguren. (213 S.) M 3.—.
- » 52. **Aloisius Galvani**, Abhandlung üb. d. Kräfte der Electricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 21 Fig. auf 4 Taf. (76 S.) M 1.40.
- » 53. **C. F. Gauss**, Die Intensität der erdmagnetischen Kraft auf absolutes Maass zurückgeführt. In der Sitzung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 15. December 1832 vorgelesen. Herausgegeben von E. Dorn. (62 S.) M 1.—.
- » 54. **J. H. Lambert**, Anmerkungen und Zusätze zur Entwerfung der Land- und Himmelscharten. (1772.) Herausgegeben von A. Wangerin. Mit 21 Textfiguren. (96 S.) M 1.60.
- » 55. **Lagrange u. Gauss**, Abhandlungen über Kartenprojection. (1779 u. 1822.) Herausgeg. v. A. Wangerin. Mit 2 Textfig. (102 S.) M 1.60.
- » 56. **Ch. Blagden**, Die Gesetze der Überkaltung und Gefrierpunkts-erniedrigung. 2 Abhandlungen. (1788.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. (49 S.) M —.80.
- » 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius**, Abhandlungen über Thermometrie. (1724, 1730—1733, 1742.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 17 Fig. im Text. (140 S.) M 2.40.
- » 59. **Otto von Guericke's** neue »Magdeburgische« Versuche über den leeren Raum. (1672.) Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Anmerkungen herausgegeben von Friedrich Dannemann. Mit 15 Textfiguren. (116 S.) M 2.—.
- » 61. **G. Green**, Ein Versuch, die mathematische Analysis auf die Theorien der Electricität und des Magnetismus anzuwenden. (Veröffentlicht 1828 in Nottingham.) Herausgegeben von A. v. Oettingen und A. Wangerin. (140 S.) M 1.80.
- » 63. **Hans Christian Oersted** und **Thomas Johann Seebeck**, Zur Entdeckung des Elektromagnetismus. (1820—1821.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 30 Textfiguren. (83 S.) M 1.40.
- » 69. **James Clerk Maxwell**, Über Faraday's Kraftlinien. (1855 u. 1856.) Herausgegeben von L. Boltzmann. (130 S.) M 2.—.
- » 70. **Th. J. Seebeck**, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. (1822—1823.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. Mit 33 Textfiguren. (120 S.) M 2.—.
- » 76. **F. E. Neumann**, Theorie der doppelten Strahlenbrechung, abgeleitet aus den Gleichungen der Mechanik. (1832.) Herausgegeben von A. Wangerin. (52 S.) M —.80.

- Nr. 79. **H. Helmholtz**, 2 hydrodynamische Abhandlungen. I. Über Wirbelbewegungen. (1868.) — II. Über discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen. (1868.) Herausg. v. A. Wangerin. (80 S.) *M* 1.20.
- 80. — Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden. (1859.) Herausgegeben von A. Wangerin. (132 S.) *M* 2.—.
- 81. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. I. u. II. Reihe. (1832.) Mit 41 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (96 S.) *M* 1.50.
- 86. — — III. bis V. Reihe. (1833.) Mit 15 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (104 S.) *M* 1.60.
- 87. — — VI. bis VIII. Reihe. (1834.) Mit 48 Figuren im Text. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (180 S.) *M* 2.60
- 93. **Leonhard Euler**, Drei Abhandlungen üb. Kartenprojection. (1777.) Herausg. von A. Wangerin. Mit 9 Fig. im Text. (78 S.) *M* 1.20
- 96. **Sir Isaac Newton's** Optik oder Abhandlung über Spiegelungen, Brechungen, Beugungen und Farben des Lichts. (1704.) Übersetzt und herausgegeben von William Abendroth. I. Buch. Mit dem Bildniss von Sir Isaac Newton u. 46 Fig. im Text. (132 S.) *M* 2.40.
- 97. — — II. u. III. Buch. Mit 12 Fig. im Text. (166 S.) *M* 2.40.
- 99. **R. Clausius**, Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. (1850.) Herausgegeben von Max Planck. Mit 4 Figuren im Text. (55 S.) *M* —.80.
- 100. **G. Kirchhoff**, Abhandlungen über Emission und Absorption: 1. Über die Fraunhofer'schen Linien. (1859.) — 2. Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme. (1859.) — 3. Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Licht und Wärme. (1860—1862.) Herausgegeben von Max Planck. Mit dem Bildniss von G. Kirchhoff u. 5 Textfig. (41 S.) *M* 1.—.
- 101. — — Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie: 1. Über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie u. einige Anwendungen desselben. (1858.) — 2. Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkte nahe sind. (1868.) — 3. Über die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure. Herausgegeben von Max Planck (48 S.) *M* —.75.
- 102. **James Clerk Maxwell**, Über physikalische Kraftlinien. Herausgegeben von L. Boltzmann. Mit 12 Textfig. (147 S.) *M* 2.40.
- 106. **D'Alembert**, Abhandlung über Dynamik, in welcher die Gesetze des Gleichgewichtes und der Bewegung der Körper auf die kleinstmögliche Zahl zurückgeführt und in neuer Weise abgeleitet werden, und in der ein allgemeines Princip zur Auffindung der Bewegung mehrerer Körper, die in beliebiger Weise aufeinander wirken, gegeben wird (1743). Übersetzt und herausgegeben von Arthur Korn. Mit 4 Tafeln. (210 S.) *M* 3.60.
- 109. **Riccardo Felici**, Über die mathematische Theorie der electrodynamischen Induction. Übersetzt v. B. Dessau. Herausg. von E. Wiedemann. (121 S.) *M* 1.80.
- 114. **Alessandro Volta**, Briefe über thierische Elektrizität. (1792.) Herausg. v. A. J. von Oettingen. (162 S.) *M* 2.50.

- Nr. 115. **Horace Bénédict de Saussure**, Versuch über die Hygrometrie. I. Heft. (1783.) Mit einer Tafel und Vignette. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (168 S.) *M* 2.60.
- 118. **Alessandro Volta**, Untersuchungen über den Galvanismus. (1796 bis 1800.) Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (99 S.) *M* 1.60.
- 119. **Horace Bénédict de Saussure**, Versuch über die Hygrometrie. II. Heft. (1783.) Mit zwei Figuren. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. (170 S.) *M* 2.40.
- 125. **John Mayow**, Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Athmen. Herausgegeben von F. G. Donnan. (56 S.) *M* 1.—.
- 126. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1835.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen IX. b. XI. Reihe. Mit 15 Figuren i. Text. (104 S.) *M* 1.80.
- 128. ——— Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1838.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. XII. und XIII. Reihe. Mit 29 Figuren im Text. (133 S.) *M* 2.—.
- 131. ——— Experimental - Untersuchungen über Elektrizität. (Aus den Philosoph. Transact. f. 1838.) Herausgegeben von A. J. v. Oettingen. XIV. und XV. Reihe. Mit 2 Figuren im Text. (48 S.) *M* —.80.
- 132. **Thomas Andrews**, Über die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter. Philosophical Transactions of R. S of London, Vol. 159, 1869, p. p. 575—589 and on the Gaseous State of Matter Vol. 166, 1876, p. p. 421—449. Herausgegeben von Arthur von Oettingen und Kenji Tsuruta aus Japan. Mit 12 Figuren im Text und in den Anmerkungen. (82 S.) *M* 1.40.
-

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in Leipzig.

Grundriss

einer

Geschichte der Naturwissenschaften

zugleich eine Einführung in das

Studium der grundlegenden naturwissenschaftlichen Litteratur

von

Dr. Friedrich Dannemann.

I. Band: **Erläuterte Abschnitte, aus den Werken hervorragender Naturforscher.** Mit 57 Abbildungen, zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken, und einer Spektraltafel. 2. Auflage. gr. 8. 1902.

„ 8.—; in Leinen geb. „ 9.—.

II. Band: **Die Entwicklung der Naturwissenschaften.** Mit 76 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken, und einer Spektraltafel. gr. 8. 1898.

„ 9.—; in Leinen geb. „ 10.50.

===== Jeder Band ist einzeln käuflich. =====

Geschichte

der

physikalischen Experimentierkunst

von

Dr. E. Gerland

und

Dr. F. Trautöller

Prof. an der Kgl. Bergakademie in Clausthal

Prof. am Nikolaigymnasium in Leipzig.

Mit 425 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken.
gr. 8. 1901. geh. „ 14.—; in Halbfranz geb. „ 17.—.

Über
die Continuität der gasförmigen
und flüssigen Zustände der Materie
und
Über den gasförmigen Zustand
der Materie

von
Thomas Andrews.

On the Continuity
of the Gaseous and Liquid States of Matter.

Philosophical Transactions of R. S. of London,
Vol. 159, 1869, p. p. 575—589
and

On the Gaseous State of Matter

Vol. 166, 1876, p. p. 421—449

herausgegeben von
Arthur von Oettingen
und
Kenji Tsuruta aus Japan.

Mit 12 Figuren im Text und in den Anmerkungen.

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1902.





[574]

Ueber die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie *).

(The Bakerian Lecture. — The Philosophical Transactions, 1869. Part II, pp. 575—589.)

§ 1.

Im Jahre 1822 beobachtete *Cagniard de la Tour*, dass gewisse Flüssigkeiten, wie Aether, Alcohol und Wasser, bei Erhitzung in hermetisch verschlossenen Röhren scheinbar in Dampf vom Zwei- bis Vierfachen ihres ursprünglichen Volums verwandelt wurden. Er machte auch ein paar numerische Bestimmungen über den dabei ausgeübten Druck **). Im folgenden Jahre gelang es *Faraday* durch blossen Druck das Chlor und verschiedene andere, bis dahin nur in Gasform bekannte Körper flüssig zu machen ***). Ein paar Jahre später stellte *Thilorier* starre Kohlensäure dar und beobachtete, dass der Wärme-Ausdehnungscoefficient für die flüssige grösser ist als der irgend eines gasförmigen Körpers †). Eine zweite, von *Faraday* 1845 veröffentlichte Abhandlung erweiterte unsere Kenntniss von der Wirkung der Kälte und des Druckes auf die Gase bedeutend ††). *Regnault* untersuchte sorgfältig die absolute Volumveränderung einiger Gase, wenn sie einem Druck von 20 Atmosphären ausgesetzt werden; und *Pouillet* machte etliche Versuche über denselben Gegenstand. *Natterer* dehnte seine Versuche bis zu dem ungeheuren Druck von 2790 Atmosphären aus, und obwohl seine Methode nicht ganz einwurfs-

*) Aus Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. Ergänz. Bd. V, p. 64—87.

**) Ann. de chim. Sér. II, T. XXI, p. 127 u. 178, auch T. XXII, p. 140.

***) Philosoph. Transact. f. 1823, p. 160—189.

†) Ann. de chim. Sér. II, T. LX, p. 427 u. 432.

††) Philosoph. Transact. f. 1845, p. 155.

frei ist, sind doch seine Resultate werthvoll, und verdienen mehr Beachtung, als sie bisher gefunden haben*).

Im Jahre 1861 erschien eine kurze Notiz von einigen meiner früheren Versuche in dieser Richtung. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd wurden grösseren Drucken, als bisher in Glasröhren erreicht waren, unterworfen und dabei der Kälte von Kohlensäure und einem Aetherbade ausgesetzt. Keins dieser Gase zeigte eine Andeutung von Liquefaction, obgleich sie durch vereinte Wirkung von Kälte und Druck auf weniger als $\frac{1}{500}$ ihres gewöhnlichen Volums zurückgeführt wurden**). In der dritten Auflage von *Miller's Chemical Physics*, von 1863, erschien, einem Briefe von mir an *Dr. Miller* entnommen, ein kurzer Abriss von einigen neuen Resultaten, welche ich unter gewissen bestimmten Umständen von Druck und Temperatur mit Kohlensäure erhalten hatte. Da diese Resultate die Grundlage der gegenwärtigen Untersuchung ausmachen und niemals für sich veröffentlicht worden sind, so mag es mir erlaubt sein, hier folgenden Auszug aus meiner ursprünglichen Mittheilung an *Dr. Miller* beizubringen. »Bei partiellem Liqueficiren von Kohlensäure durch blossen Druck und gleichzeitigem allmählichem Steigern der Temperatur bis 88° F. [575] wurde die Trennungsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Gase immer schwächer, sie verlor ihre Krümmung und verschwand endlich ganz. Der Raum wurde dann eingenommen von einer homogenen Flüssigkeit, welche, wenn man den Druck plötzlich verringerte oder die Temperatur ein wenig erniedrigte, ein eigenthümliches Ansehen von sich bewegenden oder flatternden Streifen durch die ganze Masse hin annahm. Bei Temperaturen über 88° F. konnte keine scheinbare Liquefaction der Kohlensäure oder Trennung in zwei verschiedene Aggregatzustände hervorgebracht werden, selbst wenn ein Druck von 300 oder 400 Atmosphären angewandt wurde. Salpetrige Säure gab analoge Resultate***).

Der zu dieser Untersuchung angewandte Apparat ist auf der Tafel abgebildet. Fig. 2 und 3 zeigen ihn in der einfachen Form, in welcher nur ein einziges Gas dem Drucke ausgesetzt ist. In Fig. 4 ist ein Durchschnitt der Apparate

*) Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 436.

**) Report of the British Assoc. f. 1861. Transact. of Sections, p. 76.

***) *Miller's Chemical Physics*. Edit. III, p. 328.

gegeben, und in Fig. 5 ein anderer Durchschnitt nebst der Vorrichtung, das comprimirte Gas Kältegraden im Vacuo auszusetzen. Fig. 6 und 7 zeigen eine zusammengesetzte Form des Apparats, mittelst deren zwei Gase gleichzeitig einem und demselben Druck ausgesetzt werden können. Das zu comprimirende Gas bringt man in eine Röhre *fa* (Fig. 1), welche von *a* bis *b* capillar ist, von *b* bis *c* einen Durchmesser von 2,5 mm hat und von *c* bis *f* einen von 1,25 mm. Das sorgfältig getrocknete Gas wurde mehrere Stunden lang durch die an beiden Enden offenen Röhren geleitet. Um das Gas in einem mässigen Strom durch das enge Capillarrohr zu treiben, war die Gegenwart einer Wassersäule von zwei Meter Höhe erforderlich. Die Kohlensäure wurde, nachdem sie den Apparat durchstrichen hatte, mittelst eines Verbindungsrohres durch Quecksilber geleitet und von Zeit zu Zeit eine Portion

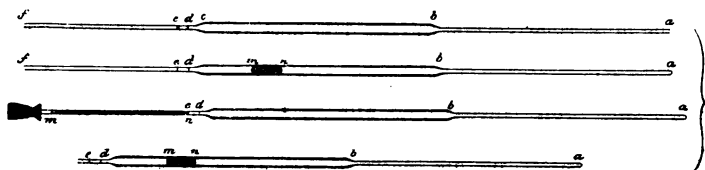


Fig. 1.

aufzufangen, um ihre Reinheit zu erproben. Der Strom wurde so lange unterhalten, bis der Rückstand von Luft, nach der Behandlung mit Aetzkali, auf ein constantes Minimum reducirt war. Bei wiederholten Versuchen fand ich, dass in den von mir gewählten complicirten Vorrichtungen der Luftückstand nicht auf weniger als $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ des gesammten Volums der Kohlensäure gebracht werden konnte. Selbst nachdem der Strom 24 Stunden lang gedauert hatte, erschien noch dieser Rückstand. Bei Beurtheilung einiger der Resultate, die mit Gas unter hohem Druck erhalten werden, muss die Gegenwart dieser kleinen Luftmenge sorgfältig berücksichtigt werden. Das capillare Ende *a* wurde dann zugeschmolzen, auch das andere Ende verschlossen, und späterhin unter die Oberfläche von reinem Quecksilber gebracht, welches sich in einer Glasschale befand. Während es noch unter der Oberfläche des Quecksilbers war, wurde das untere Ende geöffnet und durch Erwärmung etwas von dem Gase ausgetrieben. Beim Erkalten erfolgte eine Contraction und eine kurze Quecksilbersäule trat ein.

Nun brachte man die Schale und das untere Röhrenende unter die Glocke einer Luftpumpe und evacuirte, [576] bis etwa ein Viertel des Gases ausgetrieben war. Bei Wiederherstellung des Drucks trat eine Quecksilbersäule ein und erfüllte den Raum des ausgetriebenen Gases. Durch Fortziehen des Rohr-endes aus dem Quecksilber in der Schale und abermaliges vorsichtiges Auspumpen konnte die Quecksilbersäule auf jede erforderliche Länge gebracht werden. Die so gefüllte Röhre hat die in der Figur 1 dargestellte Form.

Auf dem engeren Theil der Röhre wurden zwei Feilstriche angebracht, einer bei d und der andere bei e , etwa 10 mm auseinander, dann bestimmte man die Capacität der Röhre von einer bei a angebrachten Marke bis d und ebenso von derselben Marke bis e durch Füllen mit Quecksilber bei bekannter Temperatur und Wägen. Die Röhre wurde nun genau in horizontale Lage gebracht und durch ein luftdichtes Verbindungsglied verknüpft mit dem einen Scheitel einer langen mit Quecksilber gefüllten U-Röhre. Jeder Schenkel der U-Röhre war 600 mm lang und 11 mm im Durchmesser. Durch Entfernung von Quecksilber aus dem äusseren Schenkel der U-Röhre konnte ein partielles Vacuum erhalten und die Quecksilbersäule (mn) in die enge Röhre (df) gezogen werden. Wegen des Capacitätsunterschiedes dieses Theiles der Röhre war nun die Quecksilbersäule ungefähr vier Mal länger als zuvor. Mit etwas Sorgfalt war es leicht, den Druck so zu ajustiren, dass das innere Ende der Quecksilbersäule mit der Marke e zusammenfiel. War dies erreicht, so wurde der Niveau-Unterschied des Quecksilbers in der U-Röhre mittelst eines Kathetometers gemessen, auch Barometer- und Thermometerstand genau aufgezeichnet. Aehnliche Beobachtungen wurden an dem bis zur Marke d ausgedehnten Gase angestellt. So waren zwei unabhängige Reihen von Daten erhalten, um das Volum des Gases bei 0° C. und 760 mm zu berechnen; die Resultate stimmten gewöhnlich bis auf weniger als ein Tausendstel. Nachdem die Röhre von der U-Röhre abgetrennt worden, wurde sie etwas jenseits e durchschnitten, wie die Figur zeigt; sie war nun zur Einführung in den Druckapparat fertig.

Die Capillarröhren wurden mit grosser Sorgfalt calibriert, und deren mittlere Capacität durch Wägung einer ihrer Länge und ihrer Lage in der Röhre nach genau beobachteten Quecksilbersäule bestimmt. Ein Millimeter der bei diesen Versuchen

gebrauchten Luft-Röhre hatte eine durchschnittliche Capacität von 0,00002477 Cubikcentimeter und ein Millimeter der Kohlen-säure-Röhre eine von 0,00003376 cm³. Es wurde eine Tafel construirt, welche die berichtigte Capacität einer jeden Capillarröhre von dem zugeschmolzenen Ende an für jedes Millimeter ihrer Länge angab. Für den beim Zuschmelzen der

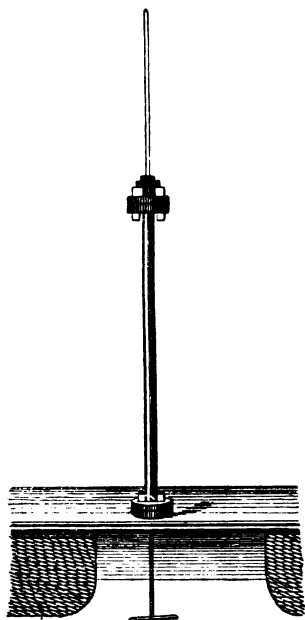


Fig. 2.

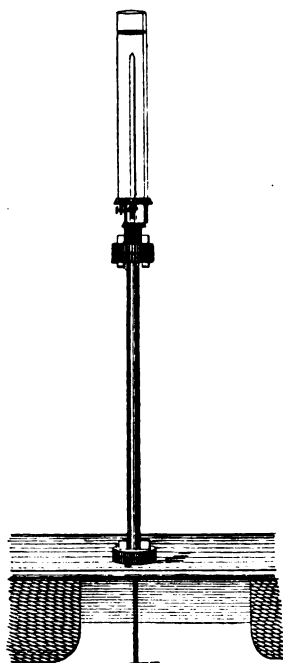


Fig. 3.

Röhre gebildeten Conus wurde eine Nachsicht von 0,5 mm gestattet.

Der grösseren Deutlichkeit wegen habe ich diese Operationen so beschrieben, wie wenn sie an der gesonderten Röhre ausgeführt wären. In Wirklichkeit befand sie sich in dem messingenen Endstück (Fig. 8), ehe sie mit Gas gefüllt wurde.

Die Construction des zu diesen Versuchen angewandten Apparats wird aus Fig. 4 und 5, die ihn in der einfachen Form zeigen, leicht verständlich sein. Zwei massive Messing-

kragen (*flanges*) sind um die Enden einer sehr starken kaltgezogenen Kupferröhre wohl befestigt und mittelst derselben können zwei messingene Endstücke sicher an die Enden der Kupferröhre angeschraubt und die Verbindung durch Zwischenlegung von Lederringen luftdicht hergestellt werden. Das

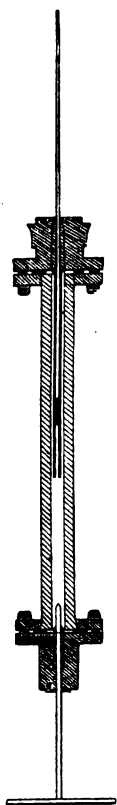


Fig. 4.

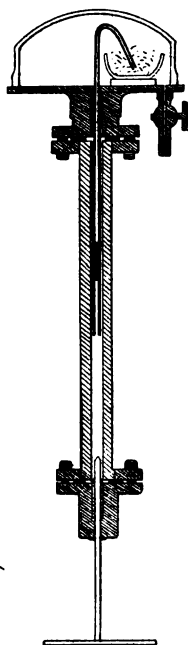


Fig. 5.

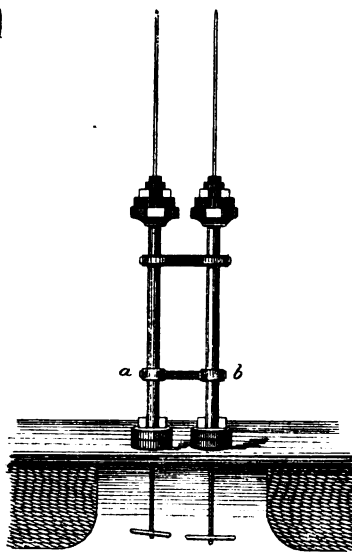


Fig. 6.

untere Endstück (Fig. 8) trägt eine Schraube, 180 mm lang, 4 mm dick und 0,5 mm Ganghöhe. [577] Die Schraube ist sorgfältig geschnitten und hält leicht einen Druck von 400 Atmosphären und mehr aus. Ein ähnliches Endstück am oberen Kragen trägt die Glasröhre, welche das zu com-

primirende Gas enthält (Fig. 8). Ehe der Apparat aufgeschraubt worden, wird er mit Wasser gefüllt und der Druck durch Hineinschrauben der Stahlschraube in das Wasser hergestellt*).

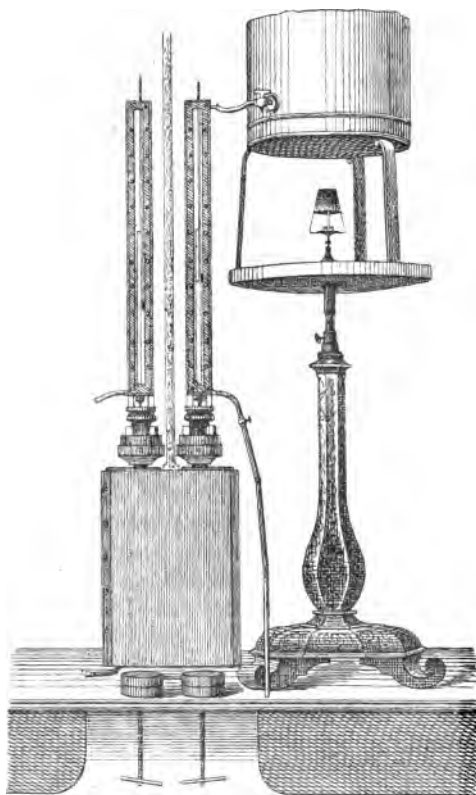


Fig. 7.

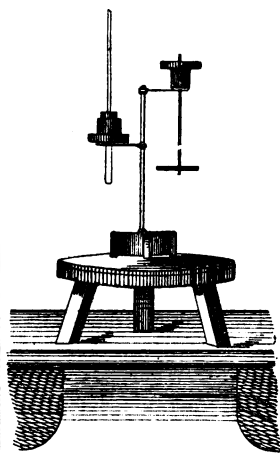


Fig. 8.

In dem zusammengesetzten Apparat (Fig. 6 und 7) sind die inneren Einrichtungen dieselben wie in dem einfachen.

*) Der erste Apparat wurde für mich von Herrn J. Cumine aus Belfast construirt, dessen seltener mechanischer Geschicklichkeit und werthvollem Rathe ich im ganzen Laufe dieser schwierigen Untersuchung zu Dank verpflichtet bin.

Zwischen den beiden Seiten des Apparats ist durch (*ab*) eine Verbindung hergestellt. Es ist gleichgültig, welche der beiden unteren Schrauben gedreht wird, da sich der Druck sogleich durch das Innere beider Kupferröhren verbreitet und mittelst der beweglichen Quecksilbersäulen auf beide zu comprimirende Gase überträgt. Die beiden Schrauben werden angewandt, um den Druck besser in der Gewalt zu haben. In Fig. 6 ist der Apparat ohne Zuthaten abgebildet. Fig. 7 zeigt denselben Apparat mit den Vorrichtungen, um die Haarröhrchen und den gesammten Apparat in einer festen Temperatur zu erhalten. Ein rechteckiger Messingkasten, vorn und hinten mit Glasplatten verschlossen, umgibt jedes Haarröhrchen und gestattet, dasselbe durch einen Wasserstrom auf irgend eine erforderliche Temperatur zu bringen. Die Vorrichtung, um bei der Kohlensäure-Röhre einen Strom von heissem Wasser zu erhalten, ist in der Figur zu sehen. Der Körper des Apparates selbst ist, wie die Figur zeigt, eingeschlossen in ein äusseres Kupfergefäss, welches mit Wasser von der Temperatur des Zimmers gefüllt ist. Die letztere Vorrichtung ist wesentlich, wenn genaue Beobachtungen gemacht werden sollen.

Die Temperatur des die Luft-Röhre umgebenden Wassers wurde so viel wie möglich mit der des Zimmers in Uebereinstimmung gebracht, während die Temperatur des die Kohlensäure-Röhre umgebenden Wassers bei verschiedenen Versuchen von 13° C. bis 48° C. schwankte. Bei den in dieser Mittheilung zu beschreibenden Versuchen kam das Quecksilber nicht eher in Sicht in dem capillaren Theil der Luft-Röhre als bis der Druck auf etwa 40 Atmosphären gestiegen war. Die Volume der Luft und der Kohlensäure wurden sorgfältig an einem Kathetometer abgelesen, mit einer Sicherheit bis auf weniger als 0,05 mm. Die Temperatur des Wassers, rings um die Kohlensäure-Röhre, wurde durch ein von mir selbst nach einer willkürlichen Scala sorgfältig graduirtes Thermometer ermittelt. Dieses Thermometer war eins von den vier, die ich vor einigen Jahren construirte, und die alle so genau übereinstimmen, dass die Unterschiede in ihren Angaben, auf Grade reducirt, ganz bedeutungslos sind.

Ich habe nicht versucht, aus den beobachteten Volumenänderungen der Luft in der Luft-Röhre den entsprechenden Druck herzuleiten. Dazu wäre nöthig gewesen, die Abweichungen der Luft vom *Mariotte'schen* Gesetz für die bei den Versuchen angewandten Drucke zu kennen, und ebenso die

aus dem inneren Druck entspringenden Veränderungen in der Capacität des Haarröhrchens. In einer künftigen Mittheilung hoffe ich Gelegenheit zu haben, dies Problem in Betracht zu ziehen, welches eher durch indirecte als durch directe Versuche zu lösen ist. Anlangend die Abweichung der Luft vom *Mariotte'schen* Gesetz [578], so entspricht sie, nach *Regnault's* Versuchen, einem scheinbaren Fehler von etwas mehr als einer Viertel-Atmosphäre bei einem Druck von 20 Atmosphären, und, nach *Natterer's* Versuchen, angenähert einem Fehler von 1 Atmosphäre, wenn der Druck auf 107 Atmosphären steigt. Diese Data sind offenbar ungenügend, und ich habe daher nicht versucht, aus den beobachteten Volumveränderungen in der Luft-Röhre den wahren Druck abzuleiten. Es wird späterhin leicht sein, die Berichtigungen für den wahren Druck, wenn sie ermittelt sind, anzubringen; für den Zweck dieses Aufsatzes sind sie nicht erforderlich. Die allgemeine Gestalt der Curven, welche die Volumänderung der Kohlensäure darstellen, wird schwerlich durch die Unregelmässigkeiten der Luft-Röhre eine merkliche Aenderung erleiden; und eben so wenig wird einer der allgemeinen Schlüsse, zu welchen ich gelangt bin, von ihnen angegriffen werden. Wohlverstanden sind indess, wenn bisweilen von Drucken gesprochen wird, wie sie durch die scheinbare Contraction der Luft in der Luft-Röhre angezeigt werden, immer nur die approximativen Drucke gemeint.

Um aus den Grammen Quecksilber, welche irgend einen Theil der Glasröhre füllen, die Capacität in Cubikcentimetern zu erhalten, wurde die folgende Formel gebraucht:

$$C = W \frac{1 + 0,000154 \cdot t}{13,596} \cdot 1,00012,$$

wo C die Capacität in Cubikcentimetern ist, ferner W das Gewicht des die Röhre bei der Temperatur t füllenden Quecksilbers, 0,000154 der Coefficient der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in Glas, 13,596 die Dichte des Quecksilbers bei 0°, und 1,00012 die Dichte des Wassers bei 4° C.

Das Volum V des Gases bei 0° und 760 mm Druck wurde hergeleitet aus den doppelten Beobachtungen wie folgt:

$$V = C \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{h - d}{760},$$

wo C die Capacität der Röhre von a bis d , oder von a bis e

(Fig. 1), t die Temperatur, α der Coefficient der Wärme-Ausdehnung des Gases (0,00366 für Luft, 0,0037 für Kohlensäure), h der Barometerstand, reducirt auf 0° und 45° Breite, d der Unterschied der Quecksilbersäulen in der U-Röhre ebenso reducirt.

Nachdem somit die Volume der Luft und der Kohlensäure vor der Compression bei 0° und 760 mm ermittelt worden, war es leicht, ihre Volume für denselben Druck von 760 mm und den Temperaturen zu berechnen, bei welchen die Messungen an den comprimierten Gasen gemacht wurden, und daraus die Werthe der Brüche abzuleiten, welche die Volumsverringerungen ausdrückten. Allein die so erhaltenen Brüche geben keine direct für Luft und Kohlensäure vergleichbaren Resultate. Obgleich nämlich die capillaren Glasröhren im Apparate (Fig. 7) mit demselben Reservoir communiciren, so ist doch der Druck auf die darin enthaltenen Gase nicht ganz gleich, weil die Quecksilbersäulen, welche die Luft und die Kohlensäure absperren, nicht gleich lang sind. Die Säule in der Kohlensäure-Röhre stand immer höher als die in der Luft-Röhre, so dass der Druck in letzterer etwas grösser war als in ersterer. Der Unterschied in den Längen der Quecksilbersäulen überstieg selten 200 mm oder etwa eine Viertel-Atmosphäre. Diese [579] Berichtigung wurde immer angebracht, ebenso wie eine unbedeutende von 7 mm für den Unterschied der Capillardepression in beiden Röhren.

Um deutlicher die Reductionsmethoden zu zeigen, will ich das Detail eines Versuches angeben.

Volum der Luft bei 0° und 760 mm, berechnet aus den Beobachtungen, als dieselbe von a bis e ausgedehnt war, = 0,3124 cm³.

Volum derselben Luft, berechnet aus den Beobachtungen, als sie von a bis d ausgedehnt war, = 0,3122 cm³.

Mittleres Volum der Luft bei 0° und 760 mm = 0,3123 cm³.

Die Volume der Kohlensäure, ebenso aus den beiden unabhängigen Beobachtungen hergeleitet, waren 0,3096 und 0,3094 Cubikcentimeter, mittleres Volum = 0,3095 cm³.

Die Länge der Luftsäule nach der Compression, bei 10°76 in der capillaren Luft-Röhre war 272,9 mm, entsprechend 0,006757 cm³. Folglich haben wir:

$$\delta' = \frac{0,006757}{0,3123 \times 1,0394} = \frac{1}{48,04}$$

Allein, da der Höhen-Unterschied der Quecksilbersäulen in der Luft- und der Kohlensäure-Röhre, nach Berichtigung wegen des Unterschiedes der Capillardepression, 178 mm betrug, so erfordert dies Resultat eine fernere Berichtigung ($\frac{178}{760}$ einer Atmosphäre), um sie vergleichbar mit der Compression in der Kohlensäure-Röhre zu machen. Der endliche Werth für δ , den Bruch, welcher das Verhältniss des Volums der comprimirten Luft bei der Temperatur des Versuches zum Volume derselben bei der nämlichen Temperatur und unter dem Druck einer Atmosphäre repräsentirt, wird sein

$$\delta = \frac{1}{47,81}.$$

Die entsprechende Länge der Kohlensäure bei 13°22 in ihrem Haarröhrchen war 124,6 mm, entsprechend 0,004211 cm³, woraus sich der entsprechende Druck für die Kohlensäure ergibt zu

$$\varepsilon = \frac{0,004211}{0,3095 \times 1,0489} = \frac{1}{77,09}.$$

Hieraus folgt also, dass derselbe Druck, welcher ein gegebenes Luftvolum von 10°76 auf $\frac{1}{47,81}$ seines Volums bei derselben Temperatur und 760 mm Druck reducirt, die Kohlensäure bei 13°22 auf $\frac{1}{77,09}$ ihres Volums bei derselben Temperatur und 760 mm Druck zurückführt. Betrachtet man die Zusammendrückung der Luft als ein angenähertes Maass des Druckes, so können wir sagen, dass die Kohlensäure sich unter einem Druck von 47,8 Atmosphären und bei 13°22 auf $\frac{1}{77,09}$ ihres Volums unter einer Atmosphäre zusammenzieht.

In den folgenden Tafeln bezeichnet der Bruch δ das Verhältniss der Volume der Luft nach und vor der Compression zu einander, ε den entsprechenden Bruch für die Kohlensäure, t und t' die Temperaturen respective der Luft und der Kohlensäure, l die Anzahl der Volume, welche 17000 Volume Kohlensäure, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, [580] einnehmen würden bei der Temperatur, bei welcher die Beobachtung

unter dem von der Luft in der Luft-Röhre angegebenen Druck gemacht wurde. Die Werthe von l sind die Ordinaten der Curven in der Figur 9 (S. 17)*).

Tabelle I. — Kohlensäure bei 13°1.

δ	t	ϵ	t'	l
$\frac{1}{47,50}$	10°75	$\frac{1}{76,16}$	13°18	234,1
$\frac{1}{48,76}$	10,86	$\frac{1}{80,43}$	13,18	221,7
$\frac{1}{48,89}$	10,86	$\frac{1}{80,90}$	13,09	220,3
$\frac{1}{49,00}$	10,86	$\frac{1}{105,9}$	13,09	168,2
$\frac{1}{49,08}$	10,86	$\frac{1}{142,0}$	13,09	125,5
$\frac{1}{49,15}$	10,86	$\frac{1}{192,3}$	13,09	92,7
$\frac{1}{49,28}$	10,86	$\frac{1}{268,8}$	13,09	66,3
$\frac{1}{49,45}$	10,86	$\frac{1}{342,8}$	13,09	52,0
$\frac{1}{49,63}$	10,86	$\frac{1}{384,9}$	13,09	46,3
$\frac{1}{50,15}$	10,86	$\frac{1}{462,9}$	13,09	38,5

*) Da l das gesammte Volum bezeichnet, auf welches die Kohlensäure reducirt wurde, so bezieht es sich nicht immer auf eine homogene Substanz, sondern auf ein Gemenge von Gas und Flüssigkeit. Sein Werth für das im Text gegebene Beispiel ergibt sich wie folgt:

$$l = 17000 \cdot \frac{0,004211}{0,3095} = 231,3.$$

Wenn l homogen ist, representirt $\frac{1}{\epsilon}$ die Dichte der Kohlensäure, bezogen auf Kohlensäure-Gas bei der Temperatur t' und unter dem Druck von einer Atmosphäre.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{50,38}$	10,86	$\frac{1}{471,5}$	13,09	37,8
$\frac{1}{54,56}$	10,86	$\frac{1}{480,4}$	13,09	37,1
$\frac{1}{75,61}$	10,86	$\frac{1}{500,7}$	13,09	35,6
$\frac{1}{90,43}$	10,86	$\frac{1}{510,7}$	13,09	34,9

Tabelle II. — Kohlensäure bei 21°5.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{46,70}$	8,63	$\frac{1}{67,26}$	21,46	272,9
$\frac{1}{60,05}$	8,70	$\frac{1}{114,7}$	21,46	160,0
$\frac{1}{60,29}$	8,70	$\frac{1}{174,8}$	21,46	105,0
$\frac{1}{60,55}$	8,70	$\frac{1}{240,5}$	21,46	76,3
$\frac{1}{61,00}$	8,70	$\frac{1}{367,7}$	21,46	49,9
$\frac{1}{62,21}$	8,70	$\frac{1}{440,0}$	21,46	41,7
$\frac{1}{62,50}$	8,70	$\frac{1}{443,3}$	21,46	41,4

Man wird bemerken, dass beim Druck von 48,89 Atmosphären, gemessen durch die Contraction der Luft in der Luft-Röhre, die Liquefaction begann. Dieser Punkt konnte nicht durch Beobachtung festgestellt werden, da die kleinste sichtbare Menge von Flüssigkeit eine Gassäule von wenigstens 2 bis 3 mm Länge repräsentirt. Er wurde jedoch indirect bestimmt, indem man das Gasvolum 0°2 bis 0°3 über dem Liquefactionspunkt beobachtete und die Contraction berechnete,

welche das Gas durch das Erkalten auf die Temperatur der beginnenden Liquefaction erleiden würde. Eine geringe Erhöhung des Drucks war, wie man sehen wird, selbst in den ersten Stufen erforderlich, um diesen Process herbeizuführen. So zeigte die Luft-Röhre, nachdem alle Reductionen [581] gemacht waren, eine Erhöhung des Drucks von etwa einer Viertel-Atmosphäre (von 48,89 bis 49,15 Atmosphären) während der Condensation des ersten und zweiten Drittels der Kohlensäure. Der Theorie zufolge hätte keine Druckveränderung eintreten sollen. Diese scheinbare Anomalie erklärt sich durch Gegenwart einer schon vorhin erwähnten Spur von Luft (etwa $\frac{1}{500}$) in der Kohlensäure. Leicht ersichtlich ist, dass die Druckzunahme, welche sich in diesen Versuchen zeigt, durch die Gegenwart dieser kleinen Menge Luft erklärt wird. Wenn ein gegebenes Volum Kohlensäure $\frac{1}{500}$ Luft enthält, so ist diese Luft in einem 500 Mal grösseren Raum verbreitet, als wenn sie für sich vorhanden wäre. Comprimirt man dieses Gemisch bis zur Anwendung eines Drucks von 50 Atmosphären, so nimmt die Luft einen 10 Mal grösseren Raum ein als für sich unter dem Druck von einer Atmosphäre, oder sie ist durch einen Raum verbreitet, den sie einnehmen würde, wenn sie für sich unter dem Druck von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre stände. Während die Kohlensäure sich liqueficirt, muss Druck angewandt werden, um diese Luft zu verdichten; und es ist $\frac{1}{10}$ Atmosphäre erforderlich, um sie auf die Hälfte ihres Volums zu reduciren. Die Resultate des Versuchs nähern sich dieser Berechnung. Aus ähnlichen Betrachtungen ergibt sich, dass, wenn z. B. ein Gemisch von Luft und Kohlensäure zu gleichen Volumen genommen wird, der Druck, nach Beginn der Liquefaction, um mehrere Atmosphären verstärkt werden muss, um die Gesammtheit der Kohlensäure zu liqueficiren. Directe Versuche haben diesen Schluss als richtig erwiesen.

Die kleine Luftmenge in der Kohlensäure störte die Liquefaction in bemerklichem Grade, wenn nahe die Gesammtheit der Kohlensäure liqueficirt wurde, und ihr Volum in Bezug auf das der uncondensirten Kohlensäure beträchtlich war. Sie widerstand eine Weile der Absorption seitens der Flüssigkeit, wurde aber bei Steigerung des Drucks auf 50,4 Atmosphären gänzlich absorbirt. Wäre die Kohlensäure absolut rein gewesen, würde der Theil der Curve für $13^{\circ}1$ (Fig. 9, S. 17), welcher den Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand repräsentirt, ohne Zweifel in ihrem ganzen Laufe

gerade, und den Linien gleichen Drucks parallel gewesen sein. [582]

Die Curve, welche die Resultate bei $21^{\circ}5$ darstellt, stimmt in allgemeiner Form mit der für $13^{\circ}1$, wie die Figur zeigt. Bei $13^{\circ}1$ unter einem Druck von etwa 49 Atmosphären ist das Volum der Kohlensäure wenig grösser als drei Fünftel desjenigen, welches ein permanentes Gas unter denselben Umständen einnehmen würde. Nach der Liquefaction trägt die Kohlensäure viel mehr zum Druck bei als gewöhnliche Flüssigkeiten, und die Compressibilität scheint abzunehmen mit steigendem Druck. Die starke Wärme-Ausdehnung der flüssigen

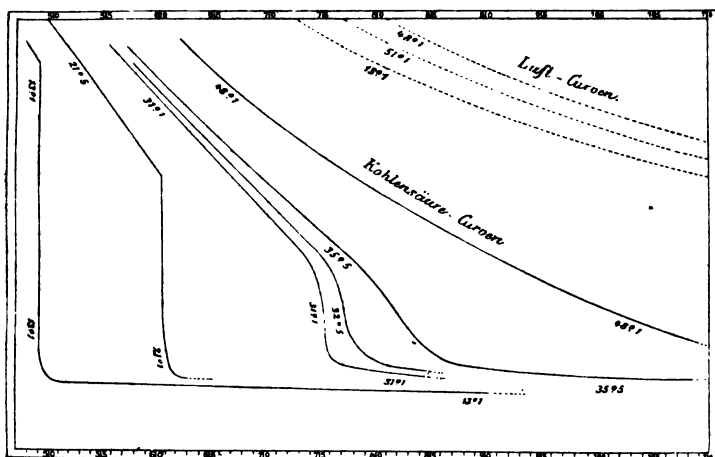


Fig. 9.

Kohlensäure ist zuerst von *Thilorier* beobachtet und wird durch diese Untersuchung vollkommen bestätigt.

Die nächste Reihe von Versuchen wurde bei $31^{\circ}1$ gemacht, d. h. bei $0^{\circ}2$ über dem Punkt, bei welchem die Kohlensäure durch blosse Compression im Stande ist, sichtbar die flüssige Form anzunehmen. Seit ich im Jahre 1863 diese Thatsache zuerst veröffentlichte, habe ich sorgfältige Versuche gemacht, die Temperatur dieses kritischen Punktes bei der Kohlensäure genau festzusetzen. Bei drei Versuchen ergab sie sich zu $30^{\circ}92$ C. oder $87^{\circ}7$ F. Obwohl bei wenigen Graden oberhalb dieser Temperatur ein rasches Sinken durch

gesteigerten Druck stattfindet, wenn man das Gas auf das Volum reducirt, bei welchem eine Liquefaction desselben zu erwarten stand, so zerfiel die Kohlensäure doch nicht in zwei verschiedene Aggregatzustände, wenigstens gab die Wirkung des Lichtes keine Anzeige von solcher Zerfällung. Als man Druck und Temperatur veränderte, letztere jedoch immer über $30,92^\circ$ hielt, erzeugten die grossen Dichtigkeitsveränderungen, welche bei diesem Punkt eintreten, die früher von mir beschriebenen flatternden Bewegungen, die in erhöhtem Maasse den Erscheinungen ähnelten, welche sich beim Vermischen von ungleich dichten Flüssigkeiten oder beim Aufsteigen erhitzter Luftsäulen durch kältere zeigen. Es ist leicht, den Druck so zu ajustiren, dass die eine Hälfte der Röhre mit uncondensirtem Gase und die andere mit condensirter Flüssigkeit gefüllt ist. Unterhalb der kritischen Temperatur erkennt man diesen Zustand leicht aus der sichtbaren Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas, und aus der Verschiebung, welche das Bild einer hinter der Röhre befindlichen senkrechten Linie [583] in derselben Fläche erfährt. Allein über $30,92^\circ$ sind solche Erscheinungen nicht mehr sichtbar und die sorgfältigste Untersuchung vermag nicht mehr an der in der Röhre befindlichen Kohlensäure irgend eine andere Heterogenität zu entdecken.

Tabelle III. — Kohlensäure bei $31,1^\circ$.

δ	t	ϵ	t'	l
$\frac{1}{54,79}$	11,59	$\frac{1}{80,55}$	31,17	235,4
$\frac{1}{55,96}$	11,59	$\frac{1}{83,39}$	31,22	227,4
$\frac{1}{57,18}$	11,58	$\frac{1}{86,58}$	31,15	219,0
$\frac{1}{58,46}$	11,55	$\frac{1}{90,04}$	31,19	210,6
$\frac{1}{59,77}$	11,41	$\frac{1}{93,86}$	31,18	202,0
$\frac{1}{61,18}$	11,40	$\frac{1}{98,07}$	31,20	193,3

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{62,67}$	11,44	$\frac{1}{103,1}$	31,19	183,9
$\frac{1}{64,27}$	11,76	$\frac{1}{109,6}$	31,13	173,0
$\frac{1}{65,90}$	11,73	$\frac{1}{116,2}$	31,19	163,2
$\frac{1}{67,60}$	11,63	$\frac{1}{124,4}$	31,15	152,4
$\frac{1}{69,39}$	11,55	$\frac{1}{134,5}$	31,03	140,9
$\frac{1}{71,25}$	11,40	$\frac{1}{147,8}$	31,06	128,2
$\frac{1}{73,26}$	11,45	$\frac{1}{169,0}$	31,09	112,2
$\frac{1}{73,83}$	13,00	$\frac{1}{174,4}$	31,08	108,7
$\frac{1}{75,40}$	11,62	$\frac{1}{311,1}$	31,06	60,9
$\frac{1}{77,64}$	11,65	$\frac{1}{369,1}$	31,06	51,3
$\frac{1}{79,92}$	11,16	$\frac{1}{383,0}$	31,10	49,4
$\frac{1}{82,44}$	11,23	$\frac{1}{395,7}$	31,07	47,9
$\frac{1}{85,19}$	11,45	$\frac{1}{405,5}$	31,05	46,7

Die graphische Darstellung dieser Versuche in der Figur 9 (S. 17) zeigt einige bemerkenswerthe Abweichungen von den Curven für niedere Temperaturen. Die getüpfelten Linien in der Figur repräsentiren ein Stück der Curven eines permanenten Gases (das bei 0° und unter einer Atmosphäre gleiches Volum, wie die Kohlensäure hat) für die Temperaturen 13°, 31° und 48°. Das Volum der Kohlensäure bei 31°, wird man bemerken, nimmt mit leidlicher

Regelmässigkeit ab, doch schneller als nach dem *Boyle'schen* Gesetz, bis der Druck ungefähr 73 Atmosphären erreicht hat. Dann nimmt das Volum sehr rasch ab, kommt fast auf die Hälfte, wenn der Druck von 73 auf 75 Atmosphären steigt, oder nur um $\frac{1}{37}$ des ganzen Drucks. Die Abnahme ist jedoch nicht plötzlich wie bei der Bildung der Flüssigkeit bei niederen Temperaturen, [584] sondern es ist eine stetige Zunahme des Drucks erforderlich, um sie durchzuführen. Während dieser Abnahme ist, wie schon bemerkt, bei keiner Stufe des Processes eine Anzeige vom Dasein zweier Aggregatzustände in der Röhre vorhanden. Jenseits 77 Atmosphären trägt die Kohlensäure bei 31,1 viel weniger als zuvor zum Drucke bei, indem ihr Volum fast auf dasjenige reducirt ist, welches sie als eine Flüssigkeit bei der Temperatur der Beobachtungen einnehmen müsste.

Tabelle IV. — Kohlensäure bei 32°5.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{57,38}$	12°10	$\frac{1}{85,90}$	32°50	221,7
$\frac{1}{71,52}$	12,15	$\frac{1}{140,3}$	32,34	135,6
$\frac{1}{73,60}$	12,30	$\frac{1}{156,0}$	32,45	122,0
$\frac{1}{74,02}$	12,30	$\frac{1}{159,9}$	32,46	119,1
$\frac{1}{76,25}$	12,40	$\frac{1}{191,7}$	32,38	99,3
$\frac{1}{78,52}$	12,50	$\frac{1}{311,8}$	32,48	61,1
$\frac{1}{79,77}$	12,35	$\frac{1}{351,3}$	32,54	54,2
$\frac{1}{84,90}$	12,35	$\frac{1}{387,8}$	32,75	49,1

Tabelle V. — Kohlensäure bei 35°5.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{56,80}$	15°68	$\frac{1}{82,72}$	35°49	232,5
$\frac{1}{59,34}$	15,70	$\frac{1}{88,94}$	35,54	216,2
$\frac{1}{62,15}$	15,66	$\frac{1}{96,41}$	35,52	199,5
$\frac{1}{65,23}$	15,66	$\frac{1}{106,0}$	35,51	181,4
$\frac{1}{68,66}$	15,75	$\frac{1}{118,4}$	35,47	162,4
$\frac{1}{72,45}$	15,79	$\frac{1}{135,1}$	35,48	142,3
$\frac{1}{76,58}$	15,52	$\frac{1}{161,2}$	35,55	119,3
$\frac{1}{81,28}$	15,61	$\frac{1}{228,0}$	35,55	84,4
$\frac{1}{86,60}$	15,67	$\frac{1}{351,9}$	35,48	54,6
$\frac{1}{89,52}$	15,67	$\frac{1}{373,7}$	35,50	51,5
$\frac{1}{92,64}$	15,64	$\frac{1}{387,9}$	35,61	49,6
$\frac{1}{99,57}$	15,61	$\frac{1}{411,0}$	35,55	46,8
$\frac{1}{107,6}$	15,47	$\frac{1}{430,2}$	35,53	44,7 [585]

Tabelle VI. — Kohlensäure bei 48°1.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{62,60}$	15°67	$\frac{1}{86,45}$	47°95	231,5
$\frac{1}{68,46}$	15,79	$\frac{1}{99,39}$	48,05	201,4

δ	t	ϵ	t'	l
$\frac{1}{75,58}$	15,87	$\frac{1}{117,8}$	48,12	170,0
$\frac{1}{84,35}$	15,91	$\frac{1}{146,8}$	48,25	136,5
$\frac{1}{95,19}$	15,83	$\frac{1}{198,5}$	48,13	100,8
$\frac{1}{109,4}$	16,23	$\frac{1}{298,4}$	48,25	67,2

Die Curve für 32,5 (S. 17) ähnelt genau der für 31,1. Das Abfallen derselben ist jedoch weniger jäh als bei letzterer Temperatur. In den Experimenten bei 35,5 erstreckt sich der Druck von 57 bis über 107 Atmosphären. Der Fall der Curve ist sehr viel geringer und hat seine Plötzlichkeit fast verloren. Am beträchtlichsten ist er zwischen 76 und 87 Atmosphären, wo ein Anwuchs von einem Siebentel im Druck eine Verringerung des Volums auf die Hälfte bewirkt. Bei 107 Atmosphären entspricht das Volum der Kohlensäure fast dem, welches sie einnehmen müsste, wenn sie direct aus der flüssigen Säure herstammte, gemäss dem Gesetz der Wärmeausdehnung dieser letzteren.

Die Curve für 48,1 ist sehr interessant. Das in den Curven für niedere Temperaturen sichtbare Absteigen ist fast, wenn nicht ganz verschwunden, und die Curve nähert sich derjenigen, welche die Volumveränderung eines permanenten Gases darstellen würde. Zugleich ist die Contraction viel grösser, als sie gewesen sein würde, wenn das *Mariotte'sche* Gesetz für diese Temperatur gültig wäre. Unter dem Druck von 109 Atmosphären nähert sich die Kohlensäure rasch dem Volum, welches sie eingenommen hätte, wenn sie von der Ausdehnung der Flüssigkeit herstammte; und wenn nicht der Versuch durch das Springen einer der Röhren abgebrochen wäre, würde sie unzweifelhaft in die Lage bei einem Druck von 120 oder 130 Atmosphären herabgekommen sein.

Bei höheren Temperaturen als 48,1 habe ich keine Messungen gemacht; allein es ist klar, dass, sowie die Temperatur steigt, die Curve sich fortwährend derjenigen genähert haben würde, welche die Volumveränderung eines permanenten Gases vorstellt.

Ohne genaue Messungen zu machen, habe ich oft die Kohlensäure viel höheren Drucken ausgesetzt, als in den Tafeln angegeben sind, und habe sie dabei ohne Unterbrechung aus dem, was Jedermann als gasförmigen Zustand ansieht, in das, was ebenso allgemein als flüssiger Zustand betrachtet wird, übergeführt. Man nehme z. B. ein gegebenes Volum Kohlensäure von 50° C. oder einer höheren Temperatur und setze es einem bis 150 Atmosphären steigenden Druck aus. Dabei wird ihr Volum stetig abnehmen, so wie der Druck zunimmt, und bei keiner Stufe desselben erfolgt, ohne Anwendung eines äusseren Drucks, eine plötzliche Volumverringerung. Lässt man, nachdem der volle Druck angewandt ist, die Temperatur der Kohlensäure [586] bis auf die gewöhnliche der Atmosphäre herabsinken, so tritt während dieses ganzen Processes keine Unterbrechung der Continuität ein. Er beginnt mit einem Gase und durch eine Reihe allmählicher Veränderungen hindurch, die niemals eine plötzliche Volumänderung oder jähe Wärmeentwicklung zeigt, endigt er mit einer Flüssigkeit. Die sorgfältigste Beobachtung vermag nirgendwo eine Anzeige zu entdecken, dass die Kohlensäure ihren Aggregatzustand verändert habe, oder zu irgend einer Periode des Processes zum Theil in dem einen physischen Zustand, zum Theil in dem andern gewesen sei. Dass das Gas sich wirklich in eine Flüssigkeit verwandelte, würde Niemand vermuthet haben, wäre dies nicht dadurch verrathen, dass es bei Aufhebung des Drucks ins Sieden geräth. Zur Bequemlichkeit wurde dieser Process in zwei Stufen zerfällt, Compression der Kohlensäure und nachherige Abkühlung derselben. Allein diese beiden Operationen hätten gleichzeitig vollzogen werden können, wenn Druck und Abkühlung so regulirt worden wären, dass bei einer Abkühlung der Kohlensäure auf 31° der Druck nie unter 76 Atmosphären herabsank.

Wir sind nun vorbereitet, die folgende wichtige Frage zu betrachten. Was ist der Zustand der Kohlensäure, wenn sie bei Temperaturen über 31° aus dem gasförmigen Zustand in das Volum der Flüssigkeit übergeht, ohne zu irgend einer Zeit des Processes Anzeigen von eingetretener Liquefaction zu liefern? Verbleibt sie im gasförmigen Zustand oder wird sie flüssig, oder haben wir es mit einem neuen Aggregatzustand zu thun? Wäre der Versuch bei 100° oder einer höheren Temperatur gemacht, wo alle Anzeigen von einer Condensation

(fall) gefehlt hätten, so würde die wahrscheinliche Antwort auf diese Frage gewesen sein: dass das Gas während der Compression seinen Gaszustand bewahrte; und wenige würden wohl angestanden haben, diese Antwort für richtig zu halten, wenn der Druck, wie in *Natterer's* Versuchen, auf Gase wie Wasserstoff und Stickstoff angewandt worden wäre. Andererseits, da der Versuch mit Kohlensäure bei Temperaturen wenig über 31° angestellt wurde, würde die grosse Zusammenziehung (fall), welche zu einer Periode des Processes eintrat, zu der Vermuthung geführt haben, dass wirklich eine Liquefaction stattfand, obgleich zu keiner Zeit durch sorgfältige optische Proben, die Gegenwart einer Flüssigkeit in Contact mit einem Gase zu entdecken war. Gegen diese Ansicht kann indess mit starkem Grunde eingewandt werden, dass die Thatsache, dass zur weiteren Volumverringern immer eine Erhöhung des Drucks nothwendig ist, im Widerspruch steht mit den bekannten Gesetzen, welche für den Uebergang der Körper aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand gültig sind. Je höher überdies die Temperatur ist, bei welcher das Gas comprimirt wird, desto geringer ist die Zusammenziehung (fall), und zuletzt verschwindet sie ganz.

Nach der mir als richtig erscheinenden Auslegung der beschriebenen Versuche ist die Antwort auf die vorstehende Frage durch die innigen Beziehungen gegeben, welche zwischen dem gasförmigen und flüssigen Aggregatzustande existiren. Der gewöhnliche Gas- und gewöhnliche Flüssigkeitszustand sind, kurz gesagt, nur weit von einander getrennte Formen eines und desselben Aggregatzustandes und können durch eine Reihe so allmählicher Abstufungen in einander übergeführt werden, dass nirgends eine Unterbrechung oder Continuitätsstörung in diesem Uebergang bemerkbar ist. Von der Kohlensäure als vollkommenes Gas bis zu der Kohlensäure als vollkommene Flüssigkeit geschieht der Uebergang, wie wir gesehen, durch einen continuirlichen Process, und Gas und Flüssigkeit sind nur entfernte Stufen einer langen Reihe continuirlicher physischer Veränderungen. Unter gewissen Bedingungen von Temperatur und Druck befindet sich die Kohlensäure zwar [587] gewissermaassen in einem Zustand von Instabilität, und geht plötzlich, ohne zusätzliche Anwendung von Druck oder Temperaturveränderung, unter Entwicklung von Wärme, in das Volum über, welches sie bei dem continuirlichen Process nur durch einen langen Umweg erreichen kann. Bei der

plötzlichen Veränderung, welche hier eintritt, zeigt sich im Fortgange des Processes ein merklicher Unterschied zwischen den optischen und übrigen physischen Eigenschaften der Kohlensäure, welche zu einem kleineren Volum zusammengesunken ist, und derjenigen, welche es noch nicht verändert hat. Es hat hier daher keine Schwierigkeit, die Flüssigkeit von dem Gase zu unterscheiden. Allein in anderen Fällen ist diese Unterscheidung nicht möglich; unter vielen der von mir beschriebenen Umstände würde es ein vergeblicher Versuch sein, der Kohlensäure eher einen flüssigen als einen gasförmigen Zustand beizulegen. Bei 35°5 Temperatur und 108 Atmosphären Druck ist die Kohlensäure auf $\frac{1}{430}$ des Volums reducirt, welches sie unter dem Druck von einer Atmosphäre einnimmt; allein wenn Jemand fragte, ob sie sich nun im gasförmigen oder flüssigen Zustande befinde, so würde sich darauf, glaube ich, keine bestimmte Antwort geben lassen. Bei 35°5 und unter 108 Atmosphären Druck steht die Kohlensäure mitten zwischen Gas und Flüssigkeit, und wir haben keine triftigen Gründe, ihr den einen Aggregatzustand eher als den anderen beizulegen. Dieselbe Bemerkung gilt, sogar in verstärktem Maasse, von dem Zustande, in welchem die Kohlensäure bei höheren Temperaturen und unter grösseren Drucken als den angegebenen befindlich ist. Der ausgezeichnete Physiker *Cagniard de la Tour* schloss aus seinem Versuch, dass die Flüssigkeit verschwunden und in ein Gas verwandelt sei. Eine geringe Abänderung seines Versuches würde ihn zu dem entgegengesetzten Schluss geführt haben: dass das, was zuvor ein Gas war, in eine Flüssigkeit übergegangen sei. Kurz, diese Zustände sind die intermediären, welche die Materie annimmt, wenn sie ohne plötzliche Volumveränderung oder plötzliche Wärmeentwicklung aus dem gewöhnlichen Flüssigkeitszustand in den gewöhnlichen Gaszustand übergeht.

Bei den vorstehenden Versuchen habe ich jede Bezugnahme auf die dabei ins Spiel gesetzten Molecularkräfte vermieden. Der Widerstand der Flüssigkeiten und Gase gegen äusseren Druck, welcher eine Volumverringering zu bewirken sucht, beweist das Dasein einer inneren Kraft von ausdehnendem oder widerstehendem Charakter. Die plötzliche Volumverringering andererseits, welche ohne Verstärkung des äusseren Druckes eintritt, wenn das Gas bei irgend einer Temperatur unter dem kritischen Punkt bis zu dem Volum comprimirt

wird, bei welchem Liquefaction beginnt, kann schwerlich ohne die Annahme erklärt werden, dass eine Molecularkraft von grosser attractiver Mächtigkeit hier aufträte und den Widerstand gegen eine Volumverringerng überwältige, welcher gewöhnlich die Anwendung einer äusseren Kraft erfordert. Wenn der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand durch den im Vorhergehenden beschriebenen continuirlichen Process bewerkstelligt wird, werden diese Molecularkräfte so modificirt, dass sie auf jeder Stufe dieses Processes unfähig sind, allein den Widerstand der Flüssigkeit gegen Volumveränderung zu überwältigen.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Eigenschaften der Kohlensäure sind nicht blos dieser eigen, sondern finden sich allgemein bei allen Körpern, welche als Gase und als Flüssigkeiten erhalten werden können. Stickstoffoxyd, Ammoniak, Schwefeläther- und Schwefelkohlenstoff, alle zeigen, bei bestimmten Drucken und Temperaturen, kritische Punkte und rasche [588] Volumänderungen mit flatternden Bewegungen, wenn Temperatur oder Druck in der Nähe dieser Punkte verändert wird. Bei einigen dieser Körper liegen die kritischen Punkte über 100° , und um sie zu beobachten, ist es nöthig, das Haarröhrchen vor dem Versuch zu biegen und in einem Bade von Paraffin oder Vitriolöl zu erhitzen.

Die Unterscheidung von Gas und Dampf ist bisher auf ganz willkürlichen Principien gegründet. Aether im Gaszustande ist ein Dampf genannt, schweflige Säure dagegen in demselben Zustande ein Gas; dennoch sind sie beide Dämpfe, deren einer aus einer bei 35° siedenden Flüssigkeit entspringt, und der andere aus einer Flüssigkeit, die bei -10° siedet. Die Unterscheidung ist also durch den unbedeutenden Umstand bedingt, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre höher oder niedriger ist als die gewöhnliche Temperatur der Atmosphäre. Eine solche Unterscheidung mag in praktischer Hinsicht einige Vortheile haben: in wissenschaftlicher ist sie aber ohne Werth. Der kritische Punkt liefert ein Kennzeichen zur Unterscheidung eines Dampfes von einem Gase, wenn es überhaupt noch für wichtig gehalten wird, diese Unterscheidung aufrecht zu halten. Viele der Eigenschaften der Dämpfe beruhen darauf, dass Gas und Flüssigkeit mit einander in Berührung stehen, und dies kann, wie wir gesehen, nur bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes stattfinden. Wir können daher sagen: ein

Dampf sei ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seinem kritischen Punkt. Dieser Definition zufolge kann ein Dampf, allein durch Druck, in eine Flüssigkeit verwandelt werden, und vermag deshalb in Gegenwart seiner eigenen Flüssigkeit zu existiren, während ein Gas nicht durch Druck liqueficirt, d. h. nicht durch Druck so verändert werden kann, dass eine Flüssigkeit getrennt vom Gase durch eine sichtbare Oberfläche unterschieden werden kann. Nach dieser Definition würde die Kohlensäure unter 31° ein Dampf, über 31° ein Gas sein, Aether unter 200° ein Dampf, darüber ein Gas sein.

Wie wir gesehen, sind Gas- und Flüssigkeitszustand nur von einander entfernte Stufen eines selben Aggregatzustandes, die durch einen Process von continuirlicher Veränderung in einander überzugehen vermögen. Ein Problem von weit grösserer Schwierigkeit bleibt noch zu lösen: die mögliche Continuität des flüssigen und des starren Aggregatzustandes. Die schöne, vor einigen Jahren von *James Thomson* gemachte, und experimentell von *Sir W. Thomson* bestätigte Entdeckung über den Einfluss des Drucks auf die Temperatur, bei welcher Liquefaction eintritt, deutet, wie mir scheint, die Richtung an, welche die Untersuchung nehmen muss; und wenigstens bei denjenigen Körpern, die sich beim Schmelzen ausdehnen, und deren Schmelzpunkte durch Druck erhöht werden, ist möglicherweise der Uebergang ausführbar. Doch dies muss Gegenstand fernerer Untersuchung sein; für jetzt wage ich nicht, über den aus directen Versuchen gezogenen Schluss hinauszugehen: dass gasförmiger und flüssiger Aggregatzustand durch eine Reihe continuirlicher Veränderungen in einander übergeführt werden können. [589]

Anhang.

Folgende Versuche, die bei anderen Temperaturen als den vorhergehenden gemacht wurden, füge ich hinzu, da sie späterhin nützlich sein können:

δ	t	ε	t'
$\frac{1}{48,15}$	12,42	$\frac{1}{75,00}$	15,76
$\frac{1}{53,04}$	11,13	$\frac{1}{92,53}$	16,45

δ	t	ϵ	t'
$\frac{1}{47,45}$	11,50	$\frac{1}{64,14}$	31,91
$\frac{1}{71,75}$	13,10	$\frac{1}{148,5}$	31,65
$\frac{1}{73,88}$	13,20	$\frac{1}{170,5}$	31,71
$\frac{1}{73,92}$	13,20	$\frac{1}{157,9}$	33,15
$\frac{1}{73,77}$	12,74	$\frac{1}{152,3}$	33,58
$\frac{1}{73,89}$	13,14	$\frac{1}{144,5}$	35,00
$\frac{1}{73,89}$	13,21	$\frac{1}{140,0}$	36,03
$\frac{1}{76,05}$	13,27	$\frac{1}{153,4}$	36,05
$\frac{1}{78,35}$	13,38	$\frac{1}{171,1}$	36,11
$\frac{1}{80,74}$	13,40	$\frac{1}{197,8}$	36,22
$\frac{1}{83,31}$	13,45	$\frac{1}{251,4}$	36,20
$\frac{1}{86,01}$	13,50	$\frac{1}{323,6}$	36,08
$\frac{1}{88,92}$	13,53	$\frac{1}{358,1}$	36,18
$\frac{1}{92,06}$	13,55	$\frac{1}{377,8}$	36,22



Ueber den gasförmigen Zustand der Materie.

(The Bakerian Lecture. — The Philosophical Transactions, 1876, Part II, pp. 421—449.)

§ 1.

Nachdem ich der Gesellschaft meine Untersuchung »Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes der Materie«, welche den Gegenstand der *Baker'schen* Vorlesung für 1869 bildete, mitgetheilt hatte, habe ich sie in ausgedehnterer Weise weiter erforscht, in der Absicht, die allgemeinen Gesetze zu entdecken, welche die physikalischen Zustände der Materie im gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand bestimmen. Der Gegenstand ist in seinem ganzen Bereiche und von allen Gesichtspunkten aus betrachtet an sich so umfassend, seine Untersuchung in vielen Fällen mit so grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, dass ich die Gesellschaft um Nachsicht bitten muss, wenn das bis jetzt erreichte Resultat gering erscheint im Vergleich mit der darauf verwendeten Zeit. Zuerst möchte ich einige Details betreffend die Aufstellung des Apparates angeben, was demjenigen, der sich mit diesem Gegenstand beschäftigen will, von grossem Nutzen sein könnte.

Der bei diesen Versuchen gebrauchte Apparat ist in allen seinen wesentlichen Theilen derselbe, wie der vorher beschriebene. Das Packen der Stahlschraube, durch welche der Druck erzeugt wird, bildet einen wichtigen Theil der Einrichtung. Es wird mittelst einer Anzahl Lederscheiben bewerkstelligt, durch die in der Mitte ein kleines Loch gebohrt wird, und welche für Wasser dadurch undurchdringlich gemacht werden, dass man sie im Vacuum mit geschmolzenem Fett bis zur Sättigung kocht. Diese Scheiben werden nach einander eingesetzt in die cylindrische Höhlung, welche sich oberhalb der

Mutterschraube des unteren Endstückes befindet, dabei trägt man Sorge, die Scheiben durch sanfte Schläge eines Holzhammers dicht zusammenzudrücken. Nachdem alle Scheiben so hineingebracht sind, wird das messingene Endstück mit seiner oberen Fläche nach unten auf einen kleinen Holzklötz gesetzt und das Ganze an einem starken Stuhl oder Tisch fest gebunden, worauf die Stahlschraube hineingeführt und durch die Lederscheiben getrieben wird, bis sie etwas in den Klötz hineinragt. Die Verbindung zwischen dem oberen Endstück und der Glasröhre wird hergestellt, indem man an der Röhre eine Protuberanz anbringt, deren Gestalt sich der kegelförmigen Fläche der Höhlung vom Endstück genau anpasst. Der kegelförmige Theil und die angrenzende, etwa $3\frac{3}{4}$ cm unterhalb jenes Theils befindliche Oberfläche der Glasröhre wurden mit einigen Lagen von feinem Garn umwickelt, welches mit gewöhnlichem Schuhmacherpech überzogen war. Nachdem das messingene Endstück sanft erwärmt war, wurde die Glasröhre in die Höhlung eingeführt und durch beständigen Druck an ihrer Stelle befestigt. So vollkommen haben diese Einrichtungen ihren Zweck erfüllt, dass der Apparat, erfolgreich montirt, für lange Zeit in Ordnung und ohne eine Spur des Leckwerdens bleiben wird. Der grösste Druck, dem ich den Apparat aussetzte, war 500 Atmosphären, [421] aber selbst bei noch höherem Drucke wird es leicht sein, mittelst sehr feiner Glasröhren genaue Versuche anzustellen.

Da die Metalleylinder, aus kaltgezogenem Kupfer oder Schmiedeeisen gemacht, die den Körper des Apparates bilden, wie gegenwärtig construiert, etwa 15 mm inneren Durchmesser haben, so war ich im Stande, eine wichtige Verbesserung an der Einrichtung zu machen. Die die Gase enthaltenden Glasröhren wurden nämlich in kleine, aus dünnen Reagenzröhrchen verfertigte Quecksilberbehälter hineingesteckt, welche im Innern der metallischen Cylinder auf hervorragenden Theilen der Wände ruhen. Diese Einrichtung hat manchem Missgriff beim Hinaufschrauben des Apparates vorgebeugt, und den Messungen grössere Genauigkeit gegeben.

In den folgenden Versuchen wurde das Gas, in reinem und trockenem Zustande hergestellt, lange Zeit in einem Strom durch die aufrechtstehend gehaltene Glasröhre hindurchgeleitet. Als die Luft ganz ausgetrieben war, wurde das obere Ende der Röhre hermetisch zugeschmolzen. Der Strom wurde am unteren Röhrenende, welches über dem in einem Reagenz-

röhrchen enthaltenen Quecksilber stand, noch weiter vorbeigeleitet. Nachdem das Ganze in diesem Zustande noch eine halbe Stunde lang in einem Zimmer mit constanter Temperatur sich selbst überlassen war, wurde das untere, d. h. noch offene Ende der Röhre mit der Oberfläche des Quecksilbers in Berührung gebracht, so dass das Gas nun bei einer bekannten Temperatur und einem bekannten Drucke eingeschlossen wurde. Auf diese Weise konnte man mit grösserer Genauigkeit die ursprünglichen Volumina der Luft im Manometer und der Kohlensäure in der Kohlensäureröhre bestimmen.

Die Capacität der ganzen Röhre und ihrer capillaren Theile wurde aus sorgfältigen Gewichtsbestimmungen von Quecksilbermengen, die sie bei einer bekannten Temperatur anfüllten, festgestellt. Die innere Wand der Röhre wurde zuvor durch Kochen von Salpetersäure und durch Absptilen mit destillirtem Wasser und absolutem Alcohol sorgfältig gereinigt. Es wurde nicht versucht, durch Sieden jene dünne Luftschicht zu beseitigen, die sich trotz der sorgfältigen Reinigung immer noch zwischen der Glaswand und dem hineingeführten Quecksilber erhält. Eine daraus entspringende Correction muss, in Betracht der Umstände der vorliegenden Versuche, sehr gering sein; auch ihre Schätzung würde uns eine sehr grosse Schwierigkeit bereiten, denn es ist wohl denkbar, dass die Luft verschiedener Dichtigkeiten beim Hinaufschrauben des Apparates zwischen der Wand und dem Quecksilber eingeschlossen werde. Ueber diesen Gegenstand hoffe ich der Gesellschaft in einer künftigen Mittheilung die Resultate einer sich darauf besonders beziehenden Untersuchung vortragen zu können. Die durchschnittliche Capacität des capillaren Antheils der Luft-röhre, die in der Mehrzahl der folgenden Versuche gebraucht wurde und die ohne Zerspringen mehr als 200 Atmosphären Druck ertragen konnte, ergab sich zu $0,00018121 \text{ cm}^3$ pro mm Länge. Ich habe eine Reihe von Versuchen bei höherem Drucke, deren Resultate ich demnächst der Gesellschaft mitzutheilen hoffe, mit einem Wasserstoffmanometer ausgeführt, dessen mittlere Capacität nur um $0,000016861 \text{ cm}^3$ pro mm Länge betrug, was nur $\frac{1}{11}$ der des Luftmanometers ist. Eine solche Röhre würde einen Druck ertragen, der viel grösser ist als die vorige, und der Gebrauch noch feinerer Röhren würde keine ernste Schwierigkeit verursachen. Es giebt also kaum eine Grenze für einen Druck, der in Glasröhren gemessen werden kann. Das Glas, aus dem diese Röhren gefertigt wurden,

war von vortrefflicher Qualität, und wurde von *J. Powell and Sons* speciell für mich zubereitet.

Ich habe mir viel Mühe bei der Calibrirung des capillaren Theils der Röhre gegeben. Dabei [422] wurde eine vor einigen Jahren von mir entworfene Theilmaschine, die mit einer von *Troughton and Simms* speciell zubereiteten Stahlschraube kürzerer Länge und bemerkenswerther Genauigkeit versehen war. Die Resultate der Calibrirung wurden in grossem Maassstab bezeichnet; auch die kleinen Fehler, die wegen des discontinuirlichen Uebergangs von einer calibrirten Länge der Röhre zur anderen entstehen, wurden durch eine einfache Methode ermittelt, die von Prof. *James Thomson* mir freundlichst mitgetheilt war. Die bei diesen Versuchen angewendeten Thermometer waren dieselben, deren ich schon vorher Erwähnung gethan hatte. Sie sind alle von mir eingetheilt und calibrirt; fast vollständig war die Uebereinstimmung ihrer Angabe durch den ganzen Lauf von 0° bis 100° . Unbeträchtlich waren die Verschiebungen des Nullpunktes, sie wurden aber von Zeit zu Zeit sorgfältig beobachtet.

Die Capacität c_0 der Glasröhre bei 0° wurde mittelst der folgenden Gleichung in cm^3 ausgedrückt:

$$c_0 = w \cdot \frac{1 + ft}{13,596}, \quad (1)$$

wo w das Gewicht der Quecksilbermenge, t die Temperatur, bei der die Versuche angestellt wurden, und f ($= 0,000158$) den scheinbaren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers in der Glasröhre bezeichnet.

Dieser Werth von c_0 darf ohne merklichen Fehler bei nur um einige Grade von 0° abweichenden Temperaturen gebraucht werden, aber bei höheren Temperaturen ist eine Correction wegen der Ausdehnung der Glasröhre erforderlich. Wären die Ablesungen an den geätzten Theilungen auf der Röhre selbst gemacht worden, so würde die Correction der cubischen Ausdehnung des Glases entsprechen; wenn aber, wie es hier der Fall war, die Längenmessungen oben vom äussersten Punkt des kegelförmigen Endes der Röhre bis unten an die Grenzfläche des Quecksilbers mittelst des Cathetometers angestellt werden, so ist die Correction gleich dem Unterschied des cubischen und des linearen Ausdehnungscoefficienten des Glases, oder für kleine Unterschiede dieser Ordnung wird sie ungefähr zwei Drittel des cubischen Ausdehnungscoefficienten

des Glases sein. Man hat also unter der Voraussetzung derselben Umstände wie die oben erwähnten

$$c_t = c_0 (1 + \frac{2}{3} k t), \quad (2)$$

wo c_t die Capacität bei Temperatur t und k den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases ($= 0,0000272$) bezeichnet.

Aus (1) in Verbindung mit (2) ergibt sich der allgemeine Ausdruck für c_t :

$$c_t = w \cdot \frac{1 + f t}{13,596} (1 + \frac{2}{3} k t). \quad (3)$$

Das Volumen des Gases bei Temperatur 0° und unter dem Druck von 760 mm wurde mittelst der gebräuchlichen Formel:

$$v_0 = v_t \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{760} \quad (4)$$

berechnet, wo v_t die Capacität der Röhre in Cubikcentimetern, α den Ausdehnungscoefficienten unter dem gewöhnlichen Luftdruck ($= 0,00367$ für Luft und $0,00371$ für Kohlensäure), t die Beobachtungstemperatur und p den auf 0° und 45° Breite reducirten Barometerstand bezeichnet. [423]

Der Druck in der Kohlensäureröhre ausgedrückt in Atmosphären gemäss der Angabe der Luftröhre wurde mittelst der Gleichung:

$$p = \frac{V_0 \cdot (1 + \alpha t)}{V_1} \mp \frac{q}{760} \quad (5)$$

berechnet. Hier bezeichnet V_0 das Volumen der Luft bei 0° und 760 mm, V_1 dasselbe bei Temperatur t , und q den Niveauunterschied (nöthigenfalls corrigirt für die Capillardepression, die für die Luft- und Kohlensäureröhre verschieden sein mag) der Quecksilberoberfläche in den beiden Röhren, mit negativem Zeichen versehen, wenn das Quecksilber in der Kohlensäureröhre höher steht als in der Luftröhre.

Wollen wir mit ε das Verhältniss des Volumens der Kohlensäure unter dem Drucke p (gemäss der Angabe der Luftröhre) und bei Temperatur t' zu dem des Gases bei derselben Temperatur und unter dem Drucke einer Atmosphäre bezeichnen, so ist sein Werth durch die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_0 (1 + \alpha t')} \quad (6)$$

gegeben.

Wollen wir ferner mit θ das Gasvolumen bei Temperatur t' und unter dem Drucke v bezeichnen, auf dasselbe bei 0° und dem Drucke von 760 mm als Einheit bezogen, so erhalten wir:

$$\theta = \frac{V_1}{V_0} \quad (7)$$

Bei hier angewendetem hohem Drucke war es offenbar unmöglich, das Manometer und die Kohlensäureröhre von aussen mit Glasröhren zu umgeben, in denen derselbe Druck herrscht, wie in den Röhren, so dass die letzteren innen und aussen dem gleichen Drucke ausgesetzt sind. Hätte man auch eine solche Einrichtung getroffen, so hätte man doch dadurch nichts wesentlich nützliches erreicht, denn die Wände der capillaren Glasröhren waren nie dünner als achtmal die inneren Durchmesser, und irgend welche Volumenänderung würde zu unbedeutend sein, um unsere Resultate merklich beeinflussen zu können. Aus einer grossen Reihe von Versuchen, die ich angestellt habe, um mir eine neue Bestimmung der Compressibilität des Quecksilbers zu verschaffen, — Versuche, die noch nicht beendet sind, — sei nur das folgende, für unseren gegenwärtigen Zweck genügende Ergebniss mitgetheilt. Eine Quecksilbersäule von 445 mm Länge, in einer capillaren Glasröhre enthalten, wurde verschiedenem Drucke zwischen 5 und 110 Atmosphären ausgesetzt, und zwar bei einer Temperatur von $17,60$, die sich während des Versuches kaum um $0,01$ änderte. Die scheinbare Volumenänderung pro Atmosphäre stellte sich auf $0,0000070$. Bei der Wiederholung desselben Versuches bei der Temperatur $18,55$ ergab sich das Resultat $0,0000072$.

Nun hat *Regnault* aus einer Reihe von Versuchen, die beim Drucke zwischen 3,3 und 9,5 Atmosphären ausgeführt wurden, mittelst eines Gleichungssatzes, der ihm von *M. Lamé* mitgetheilt worden war, die absolute Compressibilität des Quecksilbers zu $0,0000035$ gefunden. [424]

Wenn auch dieses Resultat *Regnault's* sowohl wegen der beschränkten Grenze des angewendeten Druckes, als auch wegen der Ungewissheit bei einigen Principien, die der mathematischen Ableitung zu Grunde gelegt wurden, nur als eine gewisse Annäherung betrachtet werden kann, so darf man es für unseren gegenwärtigen Zweck als hinreichend genau annehmen. Aus dem von *Regnault* angegebenen Werthe in

Verbindung mit dem Mittel der von mir erhaltenen Resultate, findet man die innere Volumenänderung der Glasröhre pro Atmosphäre zu

$$K = 0,0000036.$$

Versuche aus anderen Quellen lassen darauf schliessen, dass, je grösser der Druck ist, desto kleiner der Werth von K wird — was man schon vermuthen darf, wenn man denkt, dass die ganze Volumenänderung hauptsächlich durch das Nachgeben der inneren Schichten der Glasröhre verursacht sei. Man findet aus diesen Versuchen, dass die ganze Correction nur etwa $\frac{1}{3000}$ pro 100 Atmosphären beträgt. Eine Correction dieser Ordnung fällt gewiss in den meisten Fällen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler, und ich habe es nicht für nöthig gehalten, sie mit in Betracht zu ziehen, aber die Data, die hier aufgeführt sind, werden dazu genügen, diese Unterlassung leicht zu ergänzen.

Ich habe es für wichtig gehalten, die Lösung eines Problems zu versuchen, das nicht nur an sich interessant, sondern auch in Bezug auf die Genauigkeit vieler fundamentalen Bestimmungen in der Physik und Chemie von höchster Wichtigkeit ist, aber so viel ich weiss, nie irgend einer directen Untersuchung unterzogen ist. Es betrifft nämlich die Frage, ob das Quecksilber, wie das Wasser oder der Alcohol, in irgend einem Grade die Fähigkeit hat, Gase zu absorbiren. Höchst unwahrscheinlich aber erschien das Vorhandensein dieser Fähigkeit schon deshalb, dass Gase wie Ammoniak, welche reichlich durch das Wasser absorbirt werden, sehr leicht über dem Quecksilber angesammelt und erhalten werden können, und dass die über dem Quecksilber eingeschlossenen Gasgemische Jahre lang keine Verminderung an ihren Volumina aufweisen. Indessen handelte es sich darum, ob bei hohem Drucke irgend eine hierauf sich beziehende Andeutung constatirt werden könne. Auf folgendem Wege versuchte ich, die Aufgabe zu lösen.

Nachdem der Druck des mit den Luft- und Kohlensäureröhren versehenen Apparates auf 10 Atmosphären herabgebracht war, wurde der Apparat zehn Tage lang unter diesem niederen Drucke in Ruhe gelassen. Am letzten Tage bei bewölktem, deshalb genaues Ablesen begünstigendem Himmel wurde ein Wasserstrom, dessen Temperatur beständig auf $8^{\circ}39$ stand, aus einem grossen Gefäss durch die rechteckigen, die beiden

Glasröhren umgebenden Kästchen hindurchgeleitet. Der Druck wurde dann rasch gesteigert, bis die verflüssigte Kohlensäure in einer Ausdehnung von 0,5 Millimeter Länge sich bildete. Das Luftmanometer wurde abgelesen, und der Apparat unter dem jetzt erreichten Drucke fünf Tage in Ruhe gelassen. Nachdem er noch einmal sorgfältig adjustirt war, wurde die Kohlensäure in einer Ausdehnung von 0,5 Millimeter Länge wie zuvor, aber bei Temperatur $8^{\circ}45$ verflüssigt. Der Druck war nach der Angabe des Manometers beim ersten Versuche 43,94 Atmosphären und beim zweiten 44,00. Die Differenz von 0,06 Atmosphären musste dem Unterschiede der Temperaturen um $0^{\circ}06$ entsprechen. In der That wird es sich aus den später mitzutheilenden Versuchen ergeben, dass bei diesem Drucke eine Druckänderung um 0,06 Atmosphären einer Temperaturänderung um $0^{\circ}055$ entspricht. Die Uebereinstimmung ist vollständig, man kann also schliessen, dass die Luft im Manometer im Laufe der fünf Tage bei einer Druckänderung von 10 bis 44 Atmosphären weder eine Aenderung am Volumen noch eine Absorption erlitten hat. [425]

Nachdem die Frage, ob das Quecksilber bei höherem Drucke die Luft absorbirt, auf diese Weise erledigt war, blieb es übrig, dieselbe Untersuchung auf die Kohlensäure zu erweitern. Zu diesem Zweck wurde wieder der Apparat beim Druck von 10 Atmosphären einige Tage sich selbst überlassen. Der Druck wurde dann bei $4^{\circ}99$ rasch bis auf 35,89 Atmosphären gesteigert, wobei die Kohlensäure sich noch ganz im gasförmigen Zustande befand. Die Volumina der Luft und der Kohlensäure in den beiden Röhren wurden abgelesen, und zwei Tage blieb der ganze Apparat beim neuen Drucke in Ruhe. Dann wurde der erste Druck bei derselben Temperatur wieder hergestellt; und die Ablesungen der Gasvolumina gaben genau dieselben Resultate, wie im ersten Versuche. Da, wie gezeigt, keinerlei Absorption der Luft durch das Quecksilber auch bei hohem Drucke stattfindet, so gestattet uns offenbar der gegenwärtige Versuch, denselben Schluss in Bezug auf Kohlensäure auszusprechen. Als weitere Bestätigung dieses Ergebnisses sei es bemerkt, dass, als der Apparat beim Drucke von mehr als 100 Atmosphären Stunden lang stehen geblieben war und der Druck plötzlich bis auf 10 Atmosphären herabgemindert wurde, nicht das geringste Kennzeichen von Gasentwicklung aus der Quecksilberoberfläche, selbst bei Anwendung einer stark vergrössernden

Lupe, constatirt werden konnte. Die Luft, die beim Füllen des Barometers durch Sieden fortgetrieben werden muss, ist nicht der Absorption durch das Quecksilber, sondern dem mechanischen Einschliessen zwischen dem Quecksilber und der Glaswand in einer dünnen Schicht zuzuschreiben.

Es bleiben noch zwei Fragen, die betrachtet werden müssen, nämlich 1) ob die Glasröhre, wenn eine lange Zeit hindurch starkem Drucke, wie er hier in verschiedener Stärke angewendet wurde, ausgesetzt, irgend eine dauernde Zunahme ihrer Capacität erfährt, und 2) ob der Sauerstoff im Luftmanometer eine allmähliche Verbindung mit dem Quecksilber eingeht. Auf diese beiden Fragen vermag ich hier nur eine befriedigende Antwort zu erstatten. Am 30. October wurde der Apparat montirt und am vierten Tage darauf fand es sich, dass bei einer Temperatur von $8^{\circ}41$ die Verflüssigung der Kohlensäure einmal bei einem Drucke von 43,90 Atmosphären und zum zweiten Mal bei einem solchen von 43,94 Atmosphären, also im Mittel bei 43,92 Atmosphärendruck eintrat. Während der zwei darauf folgenden Monate wurde der Apparat bei einer langen Reihe von Experimenten täglich in Thätigkeit gesetzt und einem von 12 bis 120 Atmosphären sich variirenden Drucke ausgesetzt, von denen der zuletzt genannte Druck oft 24 Stunden lang währte. Am 1. Januar wurde der Druck, bei dem die Kohlensäure sich verflüssigte, bei genau derselben Temperatur von $8^{\circ}41$ wieder bestimmt und ergab sich zu 43,96, 43,96 und 43,94 Atmosphären, also im Mittel 43,95 Atmosphären. Dieser Werth zeigt nur eine Differenz von 0,03 Atmosphären von dem vorigen und liegt wohl innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, denn ihm entsprach eine Höhenmessung, die kleiner als 0,1 mm war. Man kann somit sagen, dass während der zweimonatlichen Thätigkeit des Apparates weder eine bemerkbare Zunahme an inneren Capacitäten der Röhren noch irgend eine Verminderung der Luft in Folge der chemischen Wirkung stattgefunden hat. Uebrigens zum Beleg für die Behauptung, dass keine Oxydation des Quecksilbers eintrat, mag angeführt werden, dass die Oberfläche des Quecksilberfadens immer glänzend und frisch blieb, und dass das Auf- oder Absteigen des Quecksilbers bei irgend einer Druckänderung keine Tendenz zum Zurückbleiben oder Ziehen an der Glaswand zeigte*).

*) Als ich diese Zeilen niederschrieb, habe ich noch einmal den Apparat sorgfältig untersucht, und ihn in ebenso guter Ord-

Zu meinem Bedauern kann ich auch jetzt den wahren Werth des Druckes, [426] der der Angabe des Manometers entspricht, nicht geben. Seit meiner ersten Mittheilung aus dem Jahre 1869 habe ich das Problem der sorgfältigsten Betrachtung unterzogen und hoffe binnen Kurzem der Gesellschaft einen Bericht über die Einzelheiten der Methode erstatten zu können, die, so weit ich urtheilen kann, wohl die einzige ist, wodurch diese höchst wichtige Frage bei starkem Drucke gelöst werden kann. Dass ausserordentliche Schwierigkeiten mit der Untersuchung verknüpft sind, wird dadurch zur Genüge bewiesen, dass die Ergebnisse von berühmten Forschern, wie *Oersted* und *Swendsen*, *Arago* und *Dulong* und *Regnault*, keineswegs mit einander übereinstimmen, selbst bei kleinerem Drucke als 30 Atmosphären*). Ich werde bald Gelegenheit finden, zu diesem Thema zurückzukehren und von denjenigen Versuchen zu sprechen, welche seitdem nach anderen Methoden zur Bestimmung der Compressibilität der Luft und anderer permanenten Gase bei hohem Drucke angestellt wurden. Aus Mangel an genauen Daten habe ich die Reduction der directen Angaben des Luftmanometers auf die entsprechenden wahren Werthe nicht vorgenommen. Man hat aber guten Grund zu behaupten, wie es sich später zeigen wird, dass die Angaben des Luftmanometers im Vergleich mit den entsprechenden wahren Werthen bis auf 250 Atmosphären nur unbedeutend oder vielmehr so wenig von den letzteren abweichen, dass allgemeine Schlüsse keineswegs dadurch angegriffen werden.

nung gefunden, wie vor fünf Monaten, als er eben montirt worden war; das Quecksilber im Luftmanometer liess sich innerhalb der weitesten Grenzen ebenso leicht bewegen und genau einstellen, wie es mit einem Thermometer bester Construction der Fall ist. — [März 22.]

*) *Arago* und *Dulong* leiteten aus ihren Versuchen, die sich von 1 bis 27 Atmosphären erstreckten, ab, dass das *Boyle'sche* Gesetz betreffs der Luft streng gilt; auch *Oersted* und *Swendsen* glaubten aus ihren eigenen Experimenten denselben Schluss ziehen zu können. Unterwirft man aber die Resultate einer sorgfältigen Betrachtung, wie sie in der ursprünglichen Mittheilung von *Arago* und *Dulong* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, X, S. 207) angegeben werden, so scheint es mir, dass ihre Versuche vielmehr auf eine Abweichung von dem Gesetze hindeuten, indessen nicht mehr als auf $\frac{1}{3}$ des aus *Regnault's* nachherigen Versuchen sich ergebenden Betrages (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, XXI, S. 421).

Wie in der ersten Mittheilung, so auch in der vorliegenden, habe ich die Kohlensäure für die Untersuchung über die Eigenschaften des gasförmigen Zustandes ausgewählt, weil sie sich mit Leichtigkeit rein herstellen lässt und, was der hauptsächlichste Grund war, weil ihre kritische Temperatur nur um 31° über dem Gefrierpunkt des Wassers liegt. Wohl mit Recht darf man sie für ein Prototyp der gasförmigen Substanzen halten, und wie wir sehen werden, ist sie besonders günstig beschaffen zur Entdeckung der Wirkungsgesetze von molekularen Kräften im Gase. Die Versuche *Oersted* und *Swendsen's*, *Despretz'* und *Pouillet's* haben alle gezeigt, dass die Kohlensäure unter ansteigendem Drucke vom *Boyle'schen* Gesetze sehr erheblich abweicht. Weiter hat *Regnault* bei 3° C. und bei verschiedenem Drucke bis auf 27 Atmosphären ihre Compressibilität genau bestimmt, und *Von Wrede's* Beobachtung bestätigt, dass das Gas auch bei einem Drucke, der kleiner als eine Atmosphäre ist, eine bemerkbare Abweichung vom *Boyle'schen* Gesetze zeigt.

Die Kohlensäure wurde durch die Einwirkung reiner, verdünnter, durch Sieden von Luft befreiter Schwefelsäure auf Marmor zubereitet. Sie wurde sorgfältig getrocknet, indem sie durch eine U-Röhre hindurchgeleitet wurde, die von Chloriden befreite und mit reiner Schwefelsäure angefeuchtete Stücke Bimstein enthielt.

In den Tabellen I, II, III sind die Ergebnisse einer langen Reihe von Versuchen über die Compressibilität des Gases bei den Temperaturen, die beziehungsweise ein wenig von $6^{\circ}5$, 64° und 100° abweichen, zusammengestellt. Die erstgenannte Temperatur wurde durch beständiges Herumfließen kalten Wassers aus einem grossen Gefäss um die Kohlensäureröhre herum erzielt. Durch eine ähnliche Einrichtung wurde die Temperatur der Lufröhre constant erhalten. Die zweite Temperatur wurde durch das Hindurchleiten [427] des Dampfes reinen und wasserfreien Methyl-Alcohols erzeugt*). $\frac{2}{3}$ Liter Alcohol

*) Sowohl die Luft- als auch die Kohlensäureröhre wurden von rechteckigen messingenen Kästchen umgeben, die vorn und hinten mit Glasplatten bedeckt wurden, so dass genauere Messungen gemacht werden konnten, als gewöhnliche Glas cylinder gestatteten. Durch diese Kästchen circulirte das Wasser oder der Dampf, so dass die Röhre bis zu bestimmten Temperaturen erhitzt wurde. Man findet eine nähere Beschreibung neben der Figur des Apparats in meiner ersten Mittheilung, *Philosophical Transactions für 1869*, S. 578 (siehe hier Fig. 7, Seite 9).

wurde bei jeder Beobachtung verwendet. Die Temperatur des siedenden Dampfes wurde an einem der oben erwähnten Thermometer beobachtet. Trotz aller Vorsicht wurde die Heizung durch diesen Dampf lange nicht so constant gefunden, wie durch Wasserdampf, aber mit etwas Sorgfalt konnte man doch dabei sehr genaue Bestimmungen machen. Die directen Angaben des Thermometers wurden, in Folge der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers, durchschnittlich um $0^{\circ},14$ vermindert.

Für die Temperaturen in der Nähe von 100° wurde Wasserdampf gebraucht, der aus einem Kessel in einem Nebenzimmer herrührte und mittelst einer Röhre durch die Wand des Versuchszimmers fortgeschafft ward. Der Druck des Dampfes, der mittelst einer am Heizungskasten der Kohlensäureröhre angebrachten U-Röhre gemessen wurde, war durchschnittlich um ungefähr 50 mm Wasserhöhe grösser als der äussere Luftdruck. Dieser Unterschied, dem herrschenden Barometerstande hinzuaddirt, ergab den Druck des Dampfes und folglich seine Temperatur.

Die Ergebnisse aus den directen Messungen, die alle von mir selbst ausgeführt und gemäss den oben gegebenen Gleichungen reducirt wurden, sind in den folgenden Tabellen angegeben. In jedem Falle wurden wenigstens zwei, und oft mehr als zwei Messungen angestellt, indem der Apparat erst einmal aus der Ordnung gebracht, dann von neuem wieder adjustirt wurde. Das Mittel dieser Messungen, welches in den Tabellen angegeben ist, zeigte kaum bemerkbare Abweichung von den bezüglichen einzelnen.

In den Tabellen bezeichnet p den Druck der Kohlensäure gemäss den Angaben des Luftmanometers, t die Temperatur des Manometers, t' die der Kohlensäure, ϵ das Verhältniss des beobachteten Volumens der Kohlensäure bei Druck p und Temperatur t' zu dem Volumen, welches sie beim Drucke einer Atmosphäre und bei derselben Temperatur t' einnimmt, und θ das Volumen der Kohlensäure beim Druck p und der Temperatur t' , auf welches sich das Gasvolumen, bei dem Drucke einer Atmosphäre und der Temperatur 0° als Einheit genommen, zusammendrücken lässt.

Unter dem Drucke einer Atmosphäre ist der Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe bei 0° und 45° Breite verstanden. [428]

Tabelle I.

Compressibilität der Kohlensäure. — 6°0 — 6°9.

p	t	ε	t'	θ
12,01	6°91	$\frac{1}{12,95}$	6°89	0,07921
13,22	6,90	$\frac{1}{14,36}$	6,90	0,07143
14,68	6,90	$\frac{1}{16,12}$	6,90	0,06364
17,09	6,45	$\frac{1}{19,12}$	6,44	0,05371
20,10	6,79	$\frac{1}{23,01}$	6,79	0,04456
22,26	6,07	$\frac{1}{25,99}$	6,05	0,03934
24,81	6,72	$\frac{1}{29,60}$	6,73	0,03462
27,69	6,07	$\frac{1}{34,09}$	6,05	0,02999
31,06	6,65	$\frac{1}{39,57}$	6,62	0,02589
34,49	6,03	$\frac{1}{45,96}$	6,02	0,02224

Tabelle II.

Compressibilität der Kohlensäure. — 63°6 — 64°0.

p	t	ε	t'	θ
17,60	9°30	$\frac{1}{18,57}$	63°86	0,06671
20,36	9,19	$\frac{1}{21,66}$	63,76	0,05710
22,56	8,82	$\frac{1}{24,19}$	63,79	0,05113

p	t	ϵ	t'	θ
25,06	8,82	$\frac{1}{27,09}$	63,77	0,04564
28,07	8,85	$\frac{1}{30,65}$	63,85	0,04035
31,39	8,85	$\frac{1}{34,68}$	63,83	0,03560
34,92	8,85	$\frac{1}{39,10}$	63,65	0,03162
40,54	8,75	$\frac{1}{46,37}$	63,64	0,02665
46,56	8,97	$\frac{1}{54,61}$	63,68	0,02264
54,33	8,99	$\frac{1}{66,05}$	63,57	0,01871
64,96	9,05	$\frac{1}{83,53}$	63,74	0,01480
81,11	9,13	$\frac{1}{114,2}$	63,75	0,01083
106,88	9,20	$\frac{1}{186,0}$	63,75	0,00665
145,54	9,25	$\frac{1}{327,6}$	63,70	0,00377
222,92	9,22	$\frac{1}{447,0}$	63,82	0,00277

[429]

Tabelle III.

Compressibilität der Kohlensäure. — 99°5 — 100°7.

p	t	ϵ	t'	θ
17,42	5,83	$\frac{1}{18,01}$	100,39	0,07628
20,17	6,04	$\frac{1}{20,97}$	100,37	0,06543

p	t	ε	t'	θ
22,37	6,01	$\frac{1}{23,34}$	100,41	0,05880
24,85	6,00	$\frac{1}{26,07}$	100,72	0,05269
27,76	5,83	$\frac{1}{29,30}$	100,65	0,04687
31,06	5,88	$\frac{1}{33,03}$	100,64	0,04158
34,57	5,92	$\frac{1}{37,06}$	100,62	0,03705
40,09	5,94	$\frac{1}{43,50}$	100,60	0,03156
45,99	6,31	$\frac{1}{50,60}$	100,37	0,02712
53,81	6,34	$\frac{1}{60,26}$	100,33	0,02277
64,27	6,34	$\frac{1}{73,89}$	100,37	0,01857
80,25	6,35	$\frac{1}{96,52}$	100,37	0,01422
105,69	6,36	$\frac{1}{137,3}$	100,37	0,01000
145,44	8,73	$\frac{1}{219,0}$	99,46	0,00625
223,57	8,72	$\frac{1}{380,3}$	99,44	0,00359

Bevor wir in die Discussion dieser Ergebnisse über die Compressibilität der Kohlensäure eingehen, wird es zweckmässig sein, uns genaue Data zur Reduction der einzelnen Messungen in jeder der Tabellen auf ganz dieselbe Temperatur zu verschaffen. Da diese Reduction erreicht sein wird, wenn man den Ausdehnungs- und den Druckcoefficienten des Gases bei verschiedenem Drucke und verschiedenen Temperaturen

kennt, so werden wir uns im nächsten Abschnitt den Bestimmungen dieser Coefficienten widmen.

§ 2.

Im Grenzzustande des sogenannten vollkommenen Gases, der von einigen in der Natur vorkommenden Gasen in einem sehr hohen Grade der Annäherung, aber vielleicht niemals genau verwirklicht wird, ist die Volumenänderung in Bezug auf eine Temperaturänderung bei constant erhaltenem Drucke von genau demselben Betrage wie die Druckänderung in Bezug auf dieselbe Temperaturänderung bei constant erhaltenem Volumen*). In Betreff der Kohlensäure hat *Regnault* gezeigt, dass die Werthe der eben erwähnten Grössen selbst bei einem niederen Drucke einen bemerkbaren Unterschied aufweisen, und auch aus meinen jetzt mitzutheilenden Versuchen wird es sich zeigen, dass die beiden Grössen bei hohem Drucke so verschieden sind, dass man keineswegs [430] sie mit einander verwechseln darf. Ich werde also der Genauigkeit wegen den Ausdehnungscoefficienten in Bezug auf eine Temperaturänderung bei constant erhaltenem Drucke vom Coefficienten der Druckänderung in Bezug auf eine Temperaturänderung bei constant erhaltenem Volumen streng unterscheiden, den ersten durch α , den letzten durch α' bezeichnend. In diesem Abschnitt werden wir uns nur auf die Bestimmung von α bei verschiedenem Drucke und bei verschiedenen Temperaturen beschränken.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Bestimmung des mittleren Werthes von α , und zwar bei Temperaturen zwischen 0° und ungefähr $7,5^\circ$ und bei einem Drucke zwischen 12 und 34,5 Atmosphären. Wegen der Verflüssigung des Gases bei allen diesen Temperaturen konnte ein grösserer Druck nicht angewendet werden. In der Tabelle bedeutet p den Druck gemäss der Angabe des Luftmanometers, dessen Temperatur t ist, und v' das Volumen der Kohlensäure in Cubikcentimetern bei dem Drucke p und der Temperatur t' .

*) Nach *Rudberg* sind die beiden Coefficienten für die Luft zwischen 0° und 100° genau gleich, aber nach *Regnault* giebt es eine wirkliche Differenz von $\frac{1}{733}$ des ganzen Betrages (*Poggendorf's Annalen*, Bd. XLIV, S. 122; *Mém. de l'Acad. des Sciences*, Bd. XXI, S. 119).

Tabelle IV.

Werthe von α von 0° bis 7,5 bei constantem Drucke.

p	t	v'	t'	α
12,02	7,53	0,07298	7,54	0,00462
12,00	6,73	0,07065	0,00	
16,22	7,65	0,05243	7,64	0,00520
16,25	6,65	0,05031	0,00	
20,10	7,61	0,04108	7,63	0,00607
20,09	6,64	0,03928	0,00	
24,81	7,63	0,03192	7,64	0,00700
24,80	6,64	0,03031	0,00	
27,70	7,44	0,02775	7,45	0,00782
27,66	6,47	0,02627	0,00	
31,07	7,65	0,02386	7,65	0,00895
31,06	6,64	0,02234	0,00	
34,49	7,45	0,02058	7,46	0,01097
34,48	6,64	0,01903	0,00	

Da in jedem Paar dieser Versuche der Druck bei der einen Temperatur (7,54, u. s. w.) eine kleine Abweichung von dem bei der anderen (0°) zeigte, so hatte man beim Berechnen des Coefficienten α , dessen Werthe in der Tabelle gegeben sind, das direct beobachtete, der höheren Temperatur entsprechende Volumen (v') zu corrigiren. Dazu würde das *Boyle'sche* Gesetz sich manchmal als ausreichend bewiesen haben, doch habe ich mich in diesen und ähnlichen Fällen der Tabellen I, II, III bedient, die die direct beobachteten Ergebnisse über die Compressibilität des Gases bei dem dort erwähnten Drucke und den Temperaturen darstellen.

In den zwei folgenden Tabellen sind die Werthe von α , aus Tabellen I, II, III berechnet, zusammengestellt, dabei mussten die in Tabelle I enthaltenen Werthe von θ erst auf 0° mittelst der Werthe des Coefficienten, die in Tabelle IV bei zugehörendem Drucke gegeben sind, reducirt werden. [431]

Tabelle V.

Werthe von α von 0° bis 64° bei constantem Drucke.

p	t'	θ	α
17,09	0°00	0,05190	0,005136
	63,86	0,06892	
20,10	0,00	0,04280	0,005533
	63,76	0,05790	
22,26	0,00	0,03785	0,005811
	63,79	0,05188	
24,81	0,00	0,03306	0,006204
	63,77	0,04614	
27,69	0,00	0,02864	0,006737
	63,85	0,04096	
31,06	0,00	0,02444	0,007429
	63,83	0,03603	
34,49	0,00	0,02086	0,008450
	63,65	0,03208	

Tabelle VI.

Werthe von α von 0° bis 100° bei constantem Drucke.

p	t'	θ	α
17,09	0°00	0,05190	0,004994
	100,39	0,07792	
20,10	0,00	0,04280	0,005324
	100,37	0,06567	
22,26	0,00	0,03785	0,005597
	100,11	0,05906	
24,81	0,00	0,03306	0,005922
	100,72	0,05278	
27,69	0,00	0,02864	0,006369
	100,65	0,04700	
31,06	0,00	0,02444	0,006968
	100,64	0,04158	
34,49	0,00	0,02086	0,007762*)
	100,62	0,03715	

*) *Regnault* hat durch eine ganz verschiedene Methode die Wärmeausdehnung der Kohlensäure zwischen 0° und 100° bei einem

Es ist leicht, die Werthe von α zwischen 64° und 100° , auf das Gasvolumen bei 0° als Einheit bezogen, aus Tabellen V und VI zu berechnen. Sie sind in der vierten Columnne der folgenden Tabelle gegeben, wo auch die Werthe von α unter demselben Drucke, aber bei Temperaturintervallen von 0° bis $7,5$ und 0° bis 64° zur Vergleichung aus jenen Tabellen aufgeführt sind.

Tabelle VII.

Werthe von α bei verschiedenen Temperaturen und constantem Drucke.

p	α		
	$0^\circ-7,5$	$0^\circ-64^\circ$	$64^\circ-100^\circ$
17,09	0,005136	0,004747
20,10	0,00607	0,005533	0,004958
22,26	0,005811	0,005223
24,81	0,00700	0,006204	0,005435
27,69	0,00782	0,006737	0,005730
31,06	0,00895	0,007429	0,006169
34,49	0,01097	0,008450	0,006574

Bis jetzt hat man, aber ohne experimentellen Beweis, angenommen, dass die Materie im gasförmigen Zustande durch Erwärmung, und zwar bei constant gehaltenem Drucke, sich um ein und denselben Bruchtheil ihres Volumens bei 0° pro ein Grad Temperaturerhöhung ausdehnt. Dieses wichtige, von *Gay-Lussac* herrührende Gesetz gilt ohne Zweifel für ein

Drucke von 1 bis 15,6 Atmosphären untersucht. Da seine Ergebnisse mit denjenigen von Tabelle VI eine Reihe bildet, so lasse ich sie hier folgen. Es soll bemerkt werden, dass der Druck p den wahren Werth in Atmosphären darstellt.

p	α
1,00	0,003710
3,32	0,003845
5,64	0,004006
9,17	0,004227
11,27	0,004408
15,61	0,004858

(*Mém. de l'Acad. des Sciences*, Bd. XXI, S. 117 und Bd. XXVI, S. 575.) [432]

vollkommenes (oder ideales) Gas, insbesondere für Luft und andere Gase, die bis jetzt nicht verflüssigt werden konnten, und es kann das Gesetz für alle praktischen Zwecke ohne erhebliche Fehler angewandt werden. Aber wie es beschränkt werden muss, wollte man es auf den wirklich in der Natur vorkommenden gasförmigen Zustand anwenden, darüber sind bis jetzt, so weit ich finden konnte, keine experimentellen Untersuchungen veröffentlicht worden*). Nur ein flüchtiger Blick auf Tabelle VII wird es uns klar machen, dass das Gesetz im Falle der Kohlensäure nicht gilt, wenn es sich auch nur um mässigen Druck handelt, und dass die Abweichung von dem Gesetze um so beträchtlicher wird, je grösser der auf das Gas wirkende Druck ist. Z. B. der Ausdehnungscoefficient α , auf dieselbe Einheit bezogen, hat beim Drucke von 20,1 Atmosphären und für Temperaturintervalle von 0° bis 7,5°, von 0° bis 64° und von 64° bis 100° Werthe, die zu einander im Verhältniss der Zahlen

1,000, 0,911, 0,817

stehen, während beim Drucke von 34,49 Atmosphären und für dieselben Temperaturintervalle die Grössen sich wie

1,000, 0,770, 0,599

verhalten.

Es ist kaum nöthig hinzuzufügen, dass bei Voraussetzung der Gültigkeit des *Gay-Lussac'schen* Gesetzes die Werthe von α in allen diesen Fällen constant, daher alle die obigen Zahlen gleich 1,000 sein müssten. Obwohl ich bei kleinerem Drucke als 17 Atmosphären keine Experimente, die zum Ver-

*) Nach der etwas unbestimmten Angabe *Biot's* wurde dieses Gesetz durch Versuche von *Gay-Lussac* selbst für die Luft und andere Gase für gültig und streng richtig befunden; aber diese Versuche wurden leider nie veröffentlicht. Die Untersuchungsmethode von *Gay-Lussac* war, wie jetzt bekannt, so unvollständig gewesen, dass sie auch dazu ungeeignet war, die verschiedene Wärmeausdehnungsfähigkeit verschiedener Gase zu zeigen (*Biot, Traité de Physique, Bd. I, S. 188*). In den Versuchen *Regnault's*, in denen die mit der Luft und der Kohlensäure angefüllten Thermometer mit einander verglichen wurden, und worauf ich später noch hinweisen werde, wurde nur die Druckänderung beim constanten Volumen beobachtet. *Regnault* bemerkt ausdrücklich, dass keine entsprechenden Versuche beim constanten Drucke ausgeführt wurden (*Mém. de l'Acad. des Sciences, Bd. XXI, S. 168—171*). [433]

gleich dienen könnten, angestellt habe, so ist es doch nicht zu bezweifeln, dass die Kohlensäure auch unter dem gewöhnlichen Luftdruck eine bemerkbare Abweichung von dem Gesetze zeige, und dass der Ausdehnungscoefficient bei constantem Drucke so mit der Temperatur variire, dass er kleiner wird, wenn letztere steigt.

Man sieht aus diesen Bemerkungen, dass die in den vorhergehenden Tabellen gegebenen Werthe von α nur die mittleren für die zugehörigen Temperaturintervalle sind. Es würde uns aber keine Schwierigkeit machen, aus diesen Ergebnissen der Experimente eine empirische Formel herzuleiten, aus der man den Ausdehnungscoefficienten zu irgend einer Temperatur und irgend einem Drucke, so weit unsere Experimente reichen, annäherungsweise ermitteln und sich eine Tabelle herstellen könnte, die die Wärmeausdehnung der Kohlensäure bei verschiedenem Drucke angiebt. Davon habe ich aber abgesehen, weil eine solche Tabelle in der Praxis nur selten gebraucht wird, und was ihren wissenschaftlichen Nutzen betrifft, so habe ich im Verlaufe dieser Untersuchung mehr als eine Gelegenheit gehabt, zu erkennen, dass die aus solchen empirischen Formeln abgeleiteten Resultate den Forscher nur verwirren und zum Forschen nur selten förderlich sind.

Bei constanter Temperatur nimmt der Ausdehnungscoefficient α mit dem Drucke zu, und zwar rascher bei niederen Temperaturen als bei höheren. In den vorhergehenden Tabellen, wo das Gasvolumen bei 0° als Einheit vorausgesetzt ist, konnte kein höherer Druck als 34,5 Atmosphären angewendet werden, während in der folgenden Tabelle, wo das Gasvolumen bei 64° als Einheit angenommen ist, der Druck von 17 bis 223 Atmosphären sich erstreckt.

Tabelle VIII.

Werthe von α von 64° bis 100° bei constantem Drucke.
Volumen bei $64^\circ = 1$.

p	t'	θ	α
17,09	63,86	0,06892	0,003572
	100,39	0,07792	
20,10	63,76	0,05790	0,003657
	100,37	0,06567	

p	t	θ	α
22,26	63,79	0,05188	0,003808
	100,11	0,05906	
24,81	63,77	0,04614	0,003892
	100,72	0,05278	
27,69	63,85	0,04096	0,004008
	100,65	0,04700	
31,06	63,83	0,03603	0,004187
	100,64	0,04158	
34,49	63,65	0,03208	0,004266
	100,62	0,03715	
40,54	63,64	0,02665	0,004596
	100,60	0,03118	
46,54	63,68	0,02264	0,004946 [434]
	100,37	0,02676	
54,33	63,57	0,01871	0,005535
	100,33	0,02252	
64,96	63,74	0,01480	0,006512
	100,37	0,01833	
81,11	63,75	0,01083	0,008033
	100,37	0,01402	
106,9	63,75	0,00665	0,013150
	100,37	0,00986	
145,5	63,70	0,00377	0,018222
	99,62	0,00625	
223,0	63,82	0,00277	0,008402
	99,44	0,00360	

Der Ausdehnungscoefficient α nimmt, wie man bemerkt, mit dem Drucke beständig zu bis zum Druck von 145,5 Atmosphären, wo der grosse Werth 0,01822 erreicht wird. Anstatt aber noch grösser zu werden, beginnt er bei steigendem Drucke wieder abzunehmen, und beträgt beim Drucke von 223 Atmosphären nur 0,008402, was weniger ist als die Hälfte seines Werthes beim Drucke von 145 Atmosphären. Dieser Wechsel ist leicht zu erklären, wenn man bedenkt

dass das Gas sich bei der Temperatur 64° und diesem hohen Drucke schon in jenen intermediären Zuständen befindet, die einen Uebergang zwischen den gasförmigen und flüssigen Zuständen bilden. Kurz das Gas hat beim Drucke von 223 Atmosphären, wenn augenscheinlich noch nicht wirklich verflüssigt, jedoch schon ein solches Volumen, wie es einer Flüssigkeit eigen ist, angenommen, und somit beginnt auch sein Ausdehnungscoefficient einen dementsprechenden Werth anzunehmen. Im Laufe der vorliegenden Untersuchung wird sich eine Fülle von Beweisen dafür darbieten, wie diese Behauptung zutrifft.

§ 3.

Wir betrachten nunmehr die Aenderung des Druckes bei constantem Volumen mit der Temperaturänderung. Wie es der Fall war mit der Ausdehnung bei constantem Drucke, so hat man auch hier zwei von einander zu unterscheidende Fragen zu lösen, die für die Untersuchung vom molekularen Wirkungsgesetze im Gase von hoher Bedeutung sind, 1) nämlich die Aenderung des Coefficienten α' mit dem Drucke, und 2) irgend eine mögliche Aenderung desselben mit der Temperatur. Für diese Untersuchungen war keine Aenderung an der Einrichtung des Apparats erforderlich, nur hatte man, entsprechend der Bedingung des constanten Volumens, die Volumenänderung der Glasröhre auf das sorgfältigste in Rechnung zu ziehen, denn offenbar werden dieselben Angaben an dem Kathetometer bei verschiedenen Temperaturen nicht demselben Volumen entsprechen. Die Correction wurde stets gemäss der oben gegebenen Formel vorgenommen, nämlich

$$c_t' = c_0 \left(1 + \frac{2}{3} k t' \right).$$

Der Druckcoefficient bei constantem Volumen wird, wie oben bemerkt, zum Unterschied von dem Ausdehnungscoefficienten bei constantem Drucke α , durch α' bezeichnet. In den folgenden Tabellen haben p , t und t' dieselbe Bedeutung [435] wie oben, aber anstatt θ sind hier in der dritten Columne die wirklichen Gasvolumina als Bruchtheile eines Cubikcentimeters angegeben. Beim Berechnen von α' , falls die Gasvolumina bei zwei zusammengehörigen Messungen nicht genau übereinstimmen, hatte man noch kleine Correctionen an dem beobachteten Drucke vorzunehmen.

Tabelle IX.

Werthe von α' von 0° bis 6°5 bei constantem Volumen.

p	t	CO_2	t'	α'
21,48	7,27	0,03623	0,00	0,00537
22,18	6,08	0,03623	6,07	
25,87	7,17	0,02867	0,00	0,00588
26,86	6,51	0,02867	6,51	
33,53	7,27	0,01983	0,00	0,00734
35,13	6,51	0,01983	6,50	

Tabelle X.

Werthe von α' von 0° bis 64° bei constantem Volumen.

p	t	CO_2	t'	α'
16,42	7,29	0,04969	0,00	0,004754
21,42	3,68	0,04968	64,00	
21,48	7,27	0,03623	0,00	0,005237
28,65	3,69	0,03624	63,80	
25,87	7,17	0,02867	0,00	0,005728
35,29	3,70	0,02869	63,74	
30,37	6,75	0,02304	0,00	0,006357
42,74	3,27	0,02303	63,98	
33,53	7,27	0,01983	0,00	0,006973
48,40	3,36	0,01986	63,94	

Tabelle XI.

Werthe von α' von 0° bis 100° bei constantem Volumen.

p	t	CO_2	t'	α'
16,42	7,29	0,04969	0,00	0,004700
24,19	3,70	0,04969	100,67	
21,48	7,27	0,03623	0,00	0,005138
32,60	3,70	0,03622	100,67	
25,87	7,17	0,02867	0,00	0,005610
40,44	3,73	0,02870	100,67	

p	t	CO_2	t'	α'
30,37	6,75	0,02304	0,00	0,006177
49,25	3,65	0,02303	100,54	
33,53	7,27	0,01983	0,00	0,006741
56,16	3,64	0,01986	100,48	

Die Werthe von α' zwischen 64° und 100° , auf den Druck bei 0° bezogen, können mit Leichtigkeit aus den Tabellen X und XI abgeleitet werden. In der folgenden Tabelle, wo p durchaus den Anfangsdruck bezeichnet, sind die Werthe von α' für die dort erwähnten Temperaturintervalle zusammengestellt. [436]

Tabelle XII.

Werthe von α' bei verschiedenen Temperaturen bei constantem Volumen.

p	α'		
	$0^\circ-6,5$	$0^\circ-64^\circ$	$64^\circ-100^\circ$
16,42	...	0,004754	0,004607
21,48	0,00537	0,005237	0,004966
25,87	0,00588	0,005728	0,005406
30,37	...	0,006357	0,005861
33,53	0,00734	0,006973	0,006334

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass für dieselben Temperaturintervalle der Werth von α' bei höherem Drucke grösser ist als bei niederem, und für denselben Druck kleiner bei höheren Temperaturen als bei niederen. Die obige Tabelle enthält also nur mittlere Werthe von α' für die gegebenen Temperaturintervalle.

Daraus folgt, dass das *Gay-Lussac'sche* Gesetz sowohl in Bezug auf α wie auf α' ungültig ist, d. h. die Dilatationswirkung der Wärme auf die im gewöhnlichen gasförmigen Zustande sich befindende Materie, entweder als Ausdehnung bei constantem Drucke oder als Vergrösserung des Druckes bei constantem Volumen gemessen, ist keine einfache Function des Anfangsvolumens oder -druckes, sondern eine

verwickelte Function, die sich mit der Temperatur ändert*).

In der folgenden Tabelle sind die Werthe von α' zwischen 64° und 100° bei einer weiteren Druckgrenze angegeben, und zwar auf den Druck bei 64° bezogen.

Tabelle XIII.

Werthe von α' von 64° bis 100° bei constantem Volumen. Druck bei $64^\circ = 1$.

p	t'	CO_2	α'
21,42	64,00	0,04968	0,003526
24,19	100,67	0,04969	
28,65	63,80	0,03624	0,003718
32,60	100,67	0,03622	
35,29	63,74	0,02869	0,003956
40,44	100,67	0,02870	
42,74	63,98	0,02303	0,004166
49,25	100,54	0,02303	
48,40	63,94	0,01986	0,004387
56,16	100,48	0,01986	
67,65	63,80	0,01288	0,005392
80,99	100,50	0,01289	
94,27	63,78	0,00778	0,007018 [437]
118,60	100,50	0,00778	

*) Die Behauptung *Regnault's*, dass die Luft- und Kohlensäure-Thermometer eine wirkliche gleichmässige Steigung aufweisen, scheint mit diesem Schluss nicht übereinzustimmen. Aber seine Versuche selbst, die bei einem wenig von dem gewöhnlichen Luftdrucke verschiedenen Drucke von verschiedener Stärke angestellt wurden, deuten eine unverkennbare, wenn auch kleine, doch merkliche Differenz zwischen den beiden Thermometern an. Mit dem aus schwefliger Säure verfertigten Thermometer war die Differenz beträchtlich und entspricht dem hier mitgetheilten Resultat (*Mém. de l'Acad. des Sciences*, Bd. XXI, S. 187—88).

§ 4.

Jetzt sind wir vorbereitet, die allgemeinen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zu besprechen. Zu diesem Zweck ist es sachgemäss, die in den Tabellen I, II und III gegebenen Werthe von ε genau auf die Temperaturen $6^{\circ}5$, 64° und 100° zu reduciren, die von den Beobachtungstemperaturen so wenig verschieden sind, dass die mit Hilfe der in § 2 gegebenen Daten auszuführenden Reductionen gar keine Schwierigkeiten darbieten; ϱ , dessen Werthe in den letzten Columnen der drei folgenden Tabellen zusammengestellt sind, wird durch die Gleichung

$$\varrho = \varepsilon \cdot p$$

definiert.

Tabelle XIV. — Werthe von ϱ bei $6^{\circ}5$.

p	t	ε	ϱ
12,01	$6^{\circ}5$	$\frac{1}{12,95}$	0,9274
13,22	6,5	$\frac{1}{14,37}$	0,9200
14,68	6,5	$\frac{1}{16,13}$	0,9101
17,09	6,5	$\frac{1}{19,12}$	0,8938
20,10	6,5	$\frac{1}{23,03}$	0,8728
22,26	6,5	$\frac{1}{25,96}$	0,8575
24,81	6,5	$\frac{1}{29,62}$	0,8376
27,69	6,5	$\frac{1}{34,03}$	0,8137
31,06	6,5	$\frac{1}{39,59}$	0,7845
34,49	6,5	$\frac{1}{45,80}$	0,7530 [438]

Tabelle XV. — Werthe von ϱ bei 64° .

p	t	ε	ϱ
17,60	64°	$\frac{1}{18,57}$	0,9478
20,36	64	$\frac{1}{21,65}$	0,9404
22,56	64	$\frac{1}{24,18}$	0,9330
25,06	64	$\frac{1}{27,08}$	0,9254
28,07	64	$\frac{1}{30,64}$	0,9161
31,39	64	$\frac{1}{34,67}$	0,9054
34,92	64	$\frac{1}{39,08}$	0,8935
40,54	64	$\frac{1}{46,34}$	0,8748
46,56	64	$\frac{1}{54,57}$	0,8532
54,33	64	$\frac{1}{65,97}$	0,8235
64,96	64	$\frac{1}{83,44}$	0,7785
81,11	64	$\frac{1}{114,0}$	0,7115
106,88	64	$\frac{1}{185,5}$	0,5762
145,54	64	$\frac{1}{325,9}$	0,4466
222,92	64	$\frac{1}{446,4}$	0,4994

Tabelle XVI. — Werthe von ϱ bei 100°.

p	t	ε	ϱ
20,17	100°	$\frac{1}{20,98}$	0,9614
22,37	100	$\frac{1}{23,35}$	0,9580
24,85	100	$\frac{1}{26,09}$	0,9525
27,76	100	$\frac{1}{29,32}$	0,9468
31,06	100	$\frac{1}{33,05}$	0,9398
34,57	100	$\frac{1}{37,09}$	0,9320
40,09	100	$\frac{1}{43,54}$	0,9208
45,99	100	$\frac{1}{50,63}$	0,9083
53,81	100	$\frac{1}{60,30}$	0,8924
64,27	100	$\frac{1}{73,97}$	0,8689
80,25	100	$\frac{1}{96,65}$	0,8303
105,69	100	$\frac{1}{137,6}$	0,7681
145,44	100	$\frac{1}{218,0}$	0,6671
223,57	100	$\frac{1}{379,3}$	0,5894 [439]

Es geht augenscheinlich aus diesen Ergebnissen hervor, dass der Werth von ϱ , der im Falle eines vollkommenen Gases stets gleich Eins bleiben muss, bei einer constant

erhaltenen Temperatur sich mit dem zunehmenden Drucke beständig verringert. Eine wichtige Ausnahme hiervon findet sich bei dem letzten Experimente von Tabelle XV. Während der Werth von ρ bei 64° von 0,9478 bis 0,4466 abnahm, wenn der Druck von 17,6 bis 145,5 Atmosphären gesteigert wurde, nahm er zu, ohne sich weiter zu vermindern, mit steigendem Drucke, und zwar hatte er schon bei 223 Atmosphären den Werth 0,4994. Eine solche Aenderung kommt nicht mehr bei 100° vor, obgleich der Druck von 224 Atmosphären erreicht ist. Die Erklärung dieser Erscheinung, die stattfindet wenn ein gewisser Druck übertroffen wird, habe ich bereits in Bezug auf eine ähnliche, aus Tabelle VIII zu entnehmende Aenderung des Ausdehnungscoefficienten bei verschiedenen hohem Drucke angedeutet. In der That nähert sich die Kohlensäure bei der Temperatur 64° und dem Drucke von 223 Atmosphären dem Zustande einer Flüssigkeit, diejenigen intermediären Zustände durchlaufend, welche, wie in der ersten Mittheilung erklärt, eine ununterbrochene Continuität zwischen den gewöhnlich als gasförmig und als flüssig bezeichneten Zuständen bilden. Bei 100° wurden diese intermediären Zustände auch beim Drucke von 223 Atmosphären noch nicht erreicht, aber hätte man den Druck hoch genug gesteigert, so würde ohne Zweifel eine ähnliche Aenderung des Werthes von ρ stattgefunden haben. Diese Bemerkungen werden völlig bestätigt, wenn man die Werthe von ρ für die flüssigen und gasförmigen Zustände bei derselben Temperatur aus den Versuchen meiner ersten Mittheilung berechnet*). Die wahre Bedeutung der Werthe von ρ bei einer constanten Temperatur wird späterhin erörtert werden.

Aus den Tabellen XIV, XV und XVI folgt weiter, dass die Werthe von ρ sich desto mehr dem Werthe Eins nähern, je höher die Temperatur ist, was mit dem in meiner ersten Mittheilung abgeleiteten Ergebnisse in Uebereinstimmung steht, nämlich dass die Curve, die bei einer gegebenen Temperatur die Volumenänderung der Kohlensäure mit dem variirenden Drucke darstellt, sich immer mehr und mehr der Curve für das vollkommene Gas nähert, je höher die geltende Temperatur ist. Aber um das zwischen diesen beiden Curven thatsächlich bestehende Verhältniss ausfindig zu machen, ist es nothwendig, einige vorbereitende Berechnungen auszuführen.

*) Philosophical Transactions für 1869. S. 581.

Wir wollen diejenigen Punkte der Curven constanter Temperatur, die den gleichen Werthen von ϱ entsprechen, homologe Punkte, und den Ort dieser Punkte homologe Curve nennen. Man bezeichne mit μ das Verhältniss des äusseren Druckes p zu dem Drucke p' , die den homologen Punkten auf zwei Curven constanter Temperatur entsprechen, d. h.

$$\mu = \frac{p}{p'}.$$

Aus den in den vorhergehenden Tabellen gegebenen Werthen von ϱ sind die Werthe von μ für $6^{\circ}5$ und 64° , auch für 64° und 100° berechnet und in Tabellen XVII und XVIII zusammengestellt. Sorgfältig wurden verschiedene Reductionen ausgeführt, die zur Bestimmung der homologen Punkte bei jeder Temperatur nöthig waren. [440]

Tabelle XVII. — Werthe von μ für $6^{\circ}5$ und 64° .

ϱ	p ($6^{\circ}5$)	p' (64°)	μ
0,9254	12,31	25,06	0,491
0,9161	13,79	28,07	0,491
0,9054	15,39	31,39	0,490
0,8935	17,13	34,92	0,491
0,8748	19,81	40,54	0,489
0,8532	22,83	46,56	0,490
0,8235	26,51	54,33	0,488
0,7785	31,73	64,96	0,489

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Werthe von μ innerhalb der hier angewendeten Druckgrenzen stets einander gleich sind, d. h. dass das Verhältniss des äusseren Druckes für ein Paar homologer Punkte auf den Curven constanter Temperatur $6^{\circ}5$ und 64° stets constant ist. Wegen der Verflüssigung des Gases bei $6^{\circ}5$ konnten die Versuche bei einem höheren Drucke nicht angestellt werden. Die folgende Tabelle enthält die Werthe von μ für homologe Punkte auf den Curven constanter Temperatur von 64° und 100° .

Tabelle XVIII. — Werthe von μ für 64° und 100°.

ϱ	p (64°)	p' (100°)	μ
0,9404	20,36	30,79	0,661
0,9330	22,56	34,10	0,662
0,9254	25,06	37,88	0,662
0,9161	28,07	42,37	0,662
0,9054	31,39	47,39	0,662
0,8935	34,92	53,29	0,655
0,8748	40,54	61,76	0,656
0,8532	46,56	70,95	0,656
0,8235	54,33	83,04	0,654
0,7785	64,96	101,53	0,640
0,7115	81,11	127,96	0,634
0,5762	106,80	236,84	0,451

Diese Werthe von μ sind wieder einander gleich bis zu einem sehr hohen Drucke. Von 20,4 bis 31,4 Atmosphären und von 30,8 bis 47,4 Atmosphären ist die Gleichheit sehr vollständig; dann kommt eine kleine, wenn auch nur um $\frac{1}{90}$ des ganzen Werthes betragende Abnahme, bis ein Druck von 54,3 Atmosphären, beziehungsweise von 83,0 Atmosphären erreicht wird. Auch bei 81,1 beziehungsweise 128,0 Atmosphären nimmt der Werth von μ nur von 0,661 auf 0,634 ab. Bei noch höherem Drucke aber tritt ein neues Verhalten ein; man findet, dass bei 107 beziehungsweise 237 Atmosphären der Werth von μ bis auf 0,451 abgenommen hat.

Ich habe aus den in meiner ersten Arbeit mitgetheilten Versuchen bei niederen Temperaturen die Werthe von ϱ und μ berechnet, die in den folgenden Tabellen angegeben werden*). Diese bilden zwar eine werthvolle Ergänzung zu den vorhergehenden, denn in diesem Falle wurden die Versuche hauptsächlich in Bezug auf diejenigen Temperaturen gemacht, die nicht viel über dem kritischen Punkt der Kohlensäure gelegen sind, so dass die intermediären Zustände der Materie, die dem Uebergang vom gasförmigen Zustande zum flüssigen entsprechen, ebenso auch die Zustände, die dem eigentlich flüssigen entsprechen, sich sehr deutlich erkennen lassen.

[441]

*) Philosophical Transactions für 1869, S. 584—86.

Tabelle XIX.

 Werthe von ρ bei $31^{\circ}1$, $35^{\circ}5$ und $48^{\circ}1$.

$31^{\circ}1$		$35^{\circ}5$		$48^{\circ}1$	
p	ρ	p	ρ	p	ρ
54,79	0,6802	56,80	0,6866	62,60	0,7241
55,96	0,6710	59,34	0,6672	68,46	0,6888
57,18	0,6604	62,15	0,6446	75,58	0,6416
58,46	0,6493	65,23	0,6154	84,35	0,5746
59,77	0,6368	68,66	0,5799	95,19	0,4795
61,18	0,6238	72,45	0,5363	109,40	0,3666
62,67	0,6078	76,58	0,4751		
64,27	0,5864	81,28	0,3565		
65,90	0,5671	86,60	0,2461		
67,60	0,5434	89,52	0,2395		
69,39	0,5159	92,64	0,2388		
71,25	0,4821	99,57	0,2423		
73,26	0,4335	107,60	0,2501		
73,83	0,4233				
75,40	0,2424				
77,64	0,2103				
79,92	0,2087				
82,44	0,2083				
85,19	0,2101				

 Tabelle XX. — Werthe von μ für $31^{\circ}1$ und $48^{\circ}1$.

ρ	p ($31^{\circ}1$)	p ($48^{\circ}1$)	μ
0,6802	54,79	69,81	0,785
0,6710	55,96	71,26	0,785
0,6604	57,18	72,93	0,784
0,6493	58,46	74,51	0,785
0,6368	59,77	76,25	0,784
0,6238	61,18	78,06	0,784
0,6078	62,68	80,00	0,784
0,5864	64,27	82,81	0,777
0,5671	65,90	85,20	0,773
0,5434	67,60	87,91	0,769
0,5159	69,39	91,04	0,762
0,4821	71,25	94,90	0,751
0,4335	73,26	100,98	0,726
0,4233	73,83	102,26	0,722
0,2424	75,40	125,00	0,603

Tabelle XXI. — Werthe von μ für 35°5 und 48°1.

ρ	p (35°5)	p' (48°1)	μ
0,6866	56,80	68,81	0,826
0,6672	59,34	71,86	0,826
0,6446	62,15	75,16	0,827
0,6154	65,23	79,22	0,824
0,5799	68,66	83,71	0,820
0,5363	72,45	88,98	0,814
0,4751	76,58	95,72	0,800 [442]

Diese, aus den vor sieben Jahren veröffentlichten Versuchen berechneten Resultate sind in vollständiger Uebereinstimmung mit den Schlüssen, die ich aus der gegenwärtigen Forschung abgeleitet habe. Vergleicht man die Werthe des Druckes mit dem in meiner ersten Mittheilung graphisch dargestellten, so sieht man, dass so lange der Werth von μ gleich bleibt, sich die Kohlensäure sowohl bei niederen als auch bei höheren Temperaturen im eigentlich gasförmigen Zustande befindet, aber wenn er eine bemerkbare Verminderung aufweist, man die intermediären Zustände vor sich hat, die der Verflüssigung bei niederen Temperaturen entsprechen. Schliesslich wenn das zur Flüssigkeit gehörige Volumen erreicht ist, so tritt eine Zunahme von ρ ein anstatt einer Abnahme, wie die letzten Versuche von Tabelle XV und XVI bei den Temperaturen 64°, 31°1 und 35°5 zeigen. Im beigegebenen Diagramm stellen die Curventheile oberhalb der Punkte a , a' , a'' die gasförmigen Zustände, dagegen der zwischen a und b liegende Theil der Curve für 21°5 die Verdichtungsstufe dar. Die zwischen a' und b' , a'' und b'' liegenden Theile der Curven für 31°1 und 35°5 stellen die intermediären, den Verdichtungsstufen bei niederen Temperaturen entsprechenden Zustände zwischen dem gasförmigen Zustande und demjenigen dar, in dem das Gas das zur Flüssigkeit gehörige Volumen einnimmt. Wie man im Gase bei einer unter dem kritischen Punkte liegenden Temperatur die folgenden drei Stufen unterscheidet: 1) den gasförmigen Zustand, 2) die Verdichtungsstufe, 3) den flüssigen Zustand, so kann man bei einer oberhalb des kritischen Punktes liegenden Temperatur auch die folgenden drei Stufen unterscheiden: 1) den gasförmigen Zustand, 2) die intermediären Zustände, die den gewöhnlichen

Verdichtungsstufen entsprechen, 3) die Zustände, in denen das Gas das zur Flüssigkeit gehörige Volumen einnimmt. Der erste oder gasförmige Zustand wird dadurch charakterisirt, dass das Verhältniss des äusseren Druckes für homologe, auf irgend zwei Curven constanter Temperatur gelegene Punkte constant ist. [443] In dem zweiten oder dem der Verdichtung entsprechenden Zustande ändert sich das Verhältniss rasch. In dem dritten oder, wie man sagen möchte, dem Zustande, worin das Gas das zur Flüssigkeit gehörige Volumen einnimmt, vermindert sich der Wert von q , was auf neue molekulare Beziehungen hindeutet.

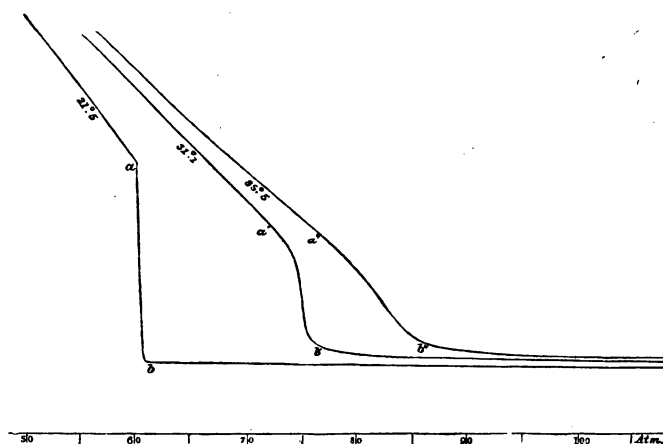


Fig. 10.

Nun können die Beziehungen zwischen Druck und Volumen im gewöhnlichen Gaszustande bei verschiedenen Temperaturen als Ergebniss der vorliegenden Untersuchung in folgender Weise festgestellt werden:

Betrachtet man irgend zwei isothermische Curven, d. h. Curven, die bei gegebenen Temperaturen den Zusammenhang zwischen Volumen und Druck des Gases darstellen, und findet man eine Reihe von homologen Punkten, d. h. Punkten, denen die gleichen Werthe von q entsprechen, nämlich für welche

$$p v = p' v' \quad (A)$$

ist (wo, was sorgfältig bemerkt werden muss, v und v' die

Volumina des Gases auf den beiden isothermischen Curven bedeuten), dann ist, wie wir gefunden, für irgend ein Paar solcher homologen Punkte

$$\frac{p}{p'} = \mu, \quad (\text{B})$$

wo μ eine Constante ist.

Die volle Bedeutung homologer Punkte kann durch die folgende Betrachtung weiter klar gemacht werden. Man bezeichne durch die Ordinate ab das Volumen des Gases bei Temperatur t und Druck p , und man steigere bei constant

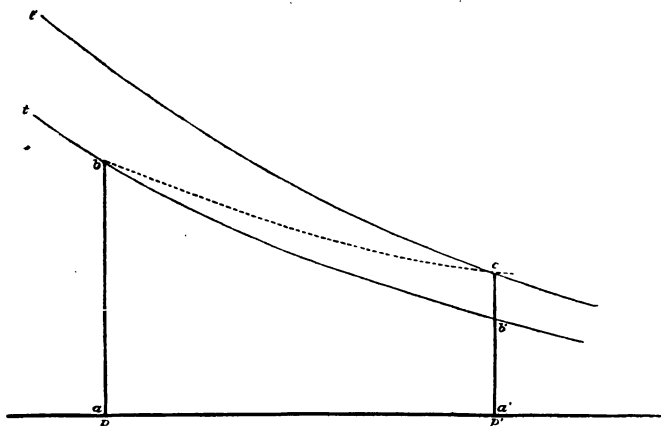


Fig. 11.

erhaltener Temperatur den Druck p bis auf p' . Das neue Volumen $a'b'$ wird kleiner als $ab \times \frac{p}{p'}$ sein. Man erwärme das Gas, bis das Volumen $a'b'$ bei constant erhaltenem Drucke p' [444] gleich $ab \times \frac{p}{p'}$ und seine Temperatur t' wird.

Der Punkt c , der den jetzt erreichten Zustand des Gases darstellt und auf der isothermischen Curve t' liegt, ist dem auf der isothermischen Curve t gelegenen Punkte b homolog. Hätte das Gasvolumen während der Druckänderung von p auf p' nach dem Gesetze des vollkommenen Gases abgenommen,

so hätte der Punkt c auf der isothermischen Curve t gelegen sein müssen. Kurz, der dem auf der isothermischen Curve t sich befindlichen Punkte b homologe Punkt c liegt auf einer anderen isothermischen Curve t' , so dass die Wirkung der inneren Kräfte, die ins Spiel kommen, wenn das Gasvolumen sich verringert bei der Druckzunahme von p bis p' , genau durch die Wirkung der beim Erwärmen des Gases von t bis t' hervorgerufenen Ausdehnungskräfte aufgehoben wird.

Gemäss den Gleichungen (A) und (B) kann man das Gasvolumen, das bei irgend einer Temperatur einem gegebenen Drucke entspricht, berechnen, wenn man erst die Beziehung zwischen Volumen und Druck bei irgend einer anderen Temperatur kennt und dann durch einen Versuch nur einen homologen Punkt für die erstgenannte Temperatur findet. Also die ganze Beziehung zwischen Volumen und Druck eines Gases kann auf diese Weise aus einer Reihe von bei einer bestimmten Temperatur angestellten Grundversuchen und aus der Bestimmung eines einzigen homologen Punktes für irgend eine andere Temperatur gefunden werden.

Man hat nun die Beziehung zwischen Druck und Volumen eines Gases bei einer constanten Temperatur zu untersuchen, oder anders gesagt, die Beschaffenheit der isothermischen Curve zu erforschen, von der aus man, wie wir eben gesehen, mittelst der homologen Punkte andere isothermische Curven verfolgen kann. Zu diesem Zwecke hat man erst die Werthe von $1 - q$ aus den Tabellen XIV, XV und XVI zu ermitteln und dann die Werthe von $\epsilon (1 - q)$ zu berechnen. Sie sind in der vierten Columnne der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle XXII. — Werthe von $\epsilon (1 - q)$ bei $6^{\circ}5$.

p	ϵ	t'	$1 - q$	$\epsilon (1 - q)$
12,01	$\frac{1}{12,95}$	$6^{\circ}5$	0,0726	0,00561
13,22	$\frac{1}{14,37}$	6,5	0,0800	0,00557
14,68	$\frac{1}{16,13}$	6,5	0,0899	0,00557

p	ε	t'	$1 - \varrho$	$\varepsilon(1 - \varrho)$
17,09	$\frac{1}{19,12}$	6°,5	0,1062	0,00555
20,10	$\frac{1}{23,03}$	6,5	0,1272	0,00552
22,26	$\frac{1}{25,96}$	6,5	0,1425	0,00549
24,81	$\frac{1}{29,62}$	6,5	0,1624	0,00549
27,69	$\frac{1}{34,03}$	6,5	0,1863	0,00547
31,06	$\frac{1}{39,59}$	6,5	0,2155	0,00544 [445]

Tabelle XXIII. — Werthe von $\varepsilon(1 - \varrho)$ bei 64°.

p	ε	t'	$1 - \varrho$	$\varepsilon(1 - \varrho)$
17,60	$\frac{1}{18,57}$	64°	0,0522	0,00281
20,36	$\frac{1}{21,65}$	64	0,0596	0,00275
22,56	$\frac{1}{24,18}$	64	0,0670	0,00277
25,06	$\frac{1}{27,08}$	64	0,0746	0,00275
28,07	$\frac{1}{30,64}$	64	0,0839	0,00274
31,39	$\frac{1}{34,67}$	64	0,0946	0,00273
34,92	$\frac{1}{39,08}$	64	0,1065	0,00273
40,54	$\frac{1}{46,34}$	64	0,1252	0,00270
46,56	$\frac{1}{54,57}$	64	0,1468	0,00269

p	ε	t'	$1 - \varrho$	$\varepsilon(1 - \varrho)$
54,33	$\frac{1}{65,97}$	64°	0,1765	0,00268
64,96	$\frac{1}{83,44}$	64	0,2215	0,00266
81,11	$\frac{1}{114,0}$	64	0,2885	0,00253
106,88	$\frac{1}{185,5}$	64	0,4238	0,00228
145,54	$\frac{1}{325,9}$	64	0,5534	0,00170
222,92	$\frac{1}{446,4}$	64	0,5006	0,00112

Tabelle XXIV. — Werthe von $\varepsilon(1 - \varrho)$ bei 100°.

p	ε	t'	$1 - \varrho$	$\varepsilon(1 - \varrho)$
20,17	$\frac{1}{20,98}$	100°	0,0386	0,00184
22,37	$\frac{1}{23,35}$	100	0,0420	0,00180
24,88	$\frac{1}{26,09}$	100	0,0475	0,00182
27,76	$\frac{1}{29,32}$	100	0,0532	0,00181
31,06	$\frac{1}{33,05}$	100	0,0602	0,00182
34,57	$\frac{1}{37,09}$	100	0,0680	0,00183
40,09	$\frac{1}{43,54}$	100	0,0792	0,00182
45,99	$\frac{1}{50,63}$	100	0,0917	0,00181
53,81	$\frac{1}{60,30}$	100	0,1076	0,00178

p	ε	t'	$1 - q$	$\varepsilon(1 - q)$
64,27	$\frac{1}{73,97}$	100°	0,1311	0,00177
80,25	$\frac{1}{96,65}$	100	0,1697	0,00176
105,69	$\frac{1}{137,6}$	100	0,2319	0,00169
145,44	$\frac{1}{218,0}$	100	0,3329	0,00152
223,57	$\frac{1}{379,3}$	100	0,4106	0,00108

[446]

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass der Werth von $\varepsilon(1 - q)$ constant ist, so lange die Kohlensäure gasförmig bleibt, aber rasch abnimmt, wenn das Gas in die intermediären Zustände übergeht, bis er bei hohem Drucke so stark abnimmt, als ob die Verflüssigung sich schon wirklich eingestellt hätte. Dieses Verhältniss wird auf einmal klar, wenn man die folgende kleine Tabelle übersieht, die aus den in meiner ersten Arbeit mitgetheilten Versuchen für 13°1 berechnet ist und die Werthe von $\varepsilon(1 - q)$ für die gasförmigen und flüssigen Zustände enthält.

Tabelle XXV. — Werthe von $\varepsilon(1 - q)$ bei 13°1.

p	ε	t'	$1 - q$	$\varepsilon(1 - q)$
47,50	$\frac{1}{76,16}$	13°1	0,3763	0,00494
48,76	$\frac{1}{80,43}$	13,1	0,3938	0,00490
48,89	$\frac{1}{80,90}$	13,1	0,3957	0,00489
54,56	$\frac{1}{480,4}$	13,1	0,8864	0,00184
75,61	$\frac{1}{500,7}$	13,1	0,8490	0,00169
90,43	$\frac{1}{510,7}$	13,1	0,8229	0,00161

Aus dieser Ueberlegung folgt, dass die für die Materie im gasförmigen Zustande geltende Beziehung zwischen Druck und Volumen bei einer gegebenen Temperatur durch die Gleichung

$$v(1 - pv) = c \quad (C)$$

dargestellt werden kann, wo p den äusseren Druck, v das Volumen des Gases und c eine Constante bezeichnet.

Die Eigenschaften der homologen Punkte, die durch die Gleichungen (A) und (B) wiedergegeben sind, folgen direct aus der Gleichung (C); denn gelten die folgenden Gleichungen

$$v(1 - pv) = c$$

und

$$v'(1 - p'v') = c'$$

für irgend zwei isothermische Curven, so folgt, da

$$pv = p'v'$$

für homologe Punkte auf den Curven ist,

$$\frac{v}{v'} = \frac{c}{c'}$$

und

$$\frac{p}{p'} = \frac{c'}{c} = \mu.$$

Eine sorgfältige Untersuchung der Tabellen XXII, XXIII und XXIV wird zeigen, dass die Werthe von $\epsilon(1 - \varrho)$, besonders bei niederen Temperaturen, eine geringe Tendenz zum Abnehmen aufweisen, und eine ähnliche Bemerkung gilt auch in Bezug auf die in früheren Tabellen gegebenen Werthe von μ . Es ist nicht zu vergessen, dass die Werthe des Druckes, wie in diesen Tabellen angegeben, alle aus den directen Angaben des Luftmanometers hergeleitet sind, also dass man eine kleine Correction an jenen Angaben anbringen muss, um ihre wahren Werthe zu haben. Die zu dieser Correction nothwendigen Data sind aber so unvollständig und bei hohem Drucke so ungewiss, [447] dass ich nicht wagte, sie zu benutzen. Nach *Regnault* z. B. soll die Angabe des Luftmanometers bei 20 Atmosphären um $\frac{1}{83}$ zu hoch sein, während nach *Caillietet* sie bei 60 Atmosphären um $\frac{1}{80}$ zu hoch sein und bei 200 Atmosphären nur eine Abweichung um $\frac{1}{1000}$ haben soll. Die Anwendung dieser Correction würde in

manchen Fällen die geringen Differenzen in den Werthen von μ und $\varepsilon(1-q)$ beinahe aufheben; indessen habe ich es für besser gehalten, nur die directen Ergebnisse aus meinen Versuchen wiederzugeben, bis die wahren Correctionen, die angewendet werden müssen, uns genau bekannt werden.

Noch ein anderer störender Umstand muss bemerkt werden, der zwar unter den Bedingungen der vorangehenden Experimente von geringer Wichtigkeit ist, aber doch die Resultate ernstlich gefährden könnte, wären die Experimente bis auf 2 oder 3 Atmosphären Druck fortgesetzt worden. Nun in allen vorher angeführten Tabellen wurde vorausgesetzt, dass irgend ein Volumen der Kohlensäure unter irgend einem Drucke, der kleiner als eine Atmosphäre ist, dasselbe sei, wie unter dem Drucke einer Atmosphäre. Streng genommen ist diese Voraussetzung nicht richtig, denn von *Wrede* hat schon vor langer Zeit gezeigt, dass die auf Luft bezogene Dichtigkeit der Kohlensäure beim Drucke von $\frac{1}{4}$ Atmosphäre ein wenig kleiner ist als bei einer Atmosphäre. Mangels vollständiger Data habe ich auf die Correction verzichtet, die wegen der erwähnten Voraussetzung angebracht werden musste, besonders deshalb, weil sie nur von geringem Einfluss sein kann bei einem hohen Drucke, wie der in dieser Mittheilung angewendete. Ich hoffe, diese Unzulänglichkeit später ergänzen zu können; indessen ist es sicher, dass keins der allgemeinen Gesetze, worauf ich gelangt bin, durch Anwendung der erwähnten Correctionen gestört wird.

Nun seien noch ein Paar Bemerkungen über die Eigenschaften des gasförmigen Zustandes der Materie gemacht.

1) Im idealen, oder wie man ihn gewöhnlich nennt, vollkommenen Gaszustande giebt die Materie den einwirkenden äusseren Druckkräften nur passiv nach, so dass ihr Volumen mit dem angewendeten äusseren Drucke umgekehrt proportional variirt. In diesem Zustande also bietet die Materie keinen Widerstand zur Volumenänderung*), auch werden die inneren anziehenden Kräfte keine grössere Volumenverminderung bewirken als diejenige, die dem herrschenden äusseren Drucke

*) Unter dem Widerstand zur Volumenänderung versteht man hier einen aus inneren Ursachen entspringenden Widerstand, vermöge dessen das Gas, wenn der Druck gesteigert wird, eine kleinere Volumenänderung erfährt als das ideale, dem *Boyle'schen* Gesetze Folge leistende Gas zeigen wird.

entspricht. Die charakteristische Eigenschaft dieses Zustandes wird durch die Gleichung

$$\alpha = \alpha'$$

ausgedrückt, wo α den Ausdehnungscoefficienten bei constantem Drucke und α' den Druckcoefficienten beim constanten Volumen bezeichnet. Es ist nicht bestimmt erwiesen, ob dieser Zustand der Materie wirklich in der Natur existirt, obgleich in Gasen, die sich weit über ihre kritischen Punkte und bei gewöhnlichem Drucke befinden, irgend eine Abweichung vom idealen Zustande nur durch sehr genaue Experimente entdeckt werden kann. Ob der ideale Zustand sich bei höheren Temperaturen oder höherem Drucke wirklich herstellen lasse, oder ob er nur asymptotisch erreichbar sein wird, das ist eine Frage, welche kaum durch directe Experimente gelöst werden dürfte.

2) Im gasförmigen Zustande der Materie, wie er wirklich existirt, giebt es zwei verschiedene Ursachen innerer Störung, die gerade entgegengesetzte Folgen haben, und von denen je nach der Natur des Gases und dem Verhältnisse von Druck und Temperatur bald die eine, bald die andere das Uebergewicht erlangt. Die eine geht von inneren Kräften aus, die danach streben, [448] das Volumen des Gases zu vermindern, während die andere auf molekularen Zuständen beruht, einen Widerstand gegen Volumenverminderung bedingt, und zwar anderer Art, als der oben in Bezug auf das vollkommene Gas erwähnte Widerstand. Während in gewöhnlichen Flüssigkeiten der Widerstand zur Volumenverminderung bei einer Zunahme des Druckes sehr gross ist, ist er im Falle solcher Flüssigkeit wie die verflüssigte Kohlensäure nicht so gross, nimmt aber mit dem angewandten Drucke zu.

Im Falle der permanenten Gase (oder der Gase, die bis jetzt noch nicht verflüssigt wurden) wird der Widerstand zur Volumenverminderung auffallend erst zwischen 100 und 200 Atmosphären, während er bei noch höherem Drucke beständig zunimmt. Dies findet statt im Falle des Wasserstoffs schon bei den niedrigsten Druckstärken, unter denen man ihn erforscht hat. Es ist also wahrscheinlich, dass der Widerstand zur Volumenverminderung von der betrachteten Art in allen Gasen und zwar selbst bei kleinem Drucke vorhanden sei, wenn dies unter diesem Umstand, mit Ausnahme des Wasserstoffs, deshalb auch nicht direct zu beobachten ist, weil die

inneren anziehenden Kräfte eine viel grössere Aenderung im entgegengesetzten Sinne hervorbringen. Auf Grund dieser Umstände, die gerade entgegengesetzte Wirkungen bedingen, kann man die bemerkenswerthe Thatsache erklären, dass das Luftmanometer in der Nähe von 200 Atmosphären einen dem wahren sehr nahen Druckwerth angiebt; bei höherem Drucke einen Werth, der grösser, und bei niederem Drucke einen Werth, der kleiner ist als der wahre*). Es wird gewöhnlich angenommen, dass im Wasserstoff die inneren anziehenden molekularen Kräfte abwesend seien, aber dieser Schluss ist zweifelhaft, da die beobachteten Erscheinungen als Folge von entgegengesetzten Wirkungen erklärt werden können. Im Gegentheil müssen die inneren anziehenden molekularen Kräfte in der Kohlensäure sehr bedeutend sein, und die Wirkungen, die aus dem Widerstande zum äusseren Drucke entstehen, müssen in dem Gase verborgen bleiben, bis es sehr stark zusammengedrückt wird und einen kleinen Bruchtheil seines Volumens beim Drucke einer Atmosphäre einnimmt. Bei den Versuchen, aus denen die durch (A), (B), (C) dargestellten Gesetze des gewöhnlichen gasförmigen Zustandes abgeleitet wurden, habe ich stets unter Umständen gearbeitet, die sehr günstig waren, um den Einfluss des Widerstandes gegen eine Volumenverminderung zu eliminiren. Man kann daher diese Gesetze als Kennzeichen des gasförmigen Zustandes betrachten, dessen Unterschied von dem des vollkommenen Gases nur durch das Vorhandensein innerer anziehender Kräfte bedingt wird. [449]

*. *Cailletet*, *Comptes Rendus*, Bd. LXX. S. 1133.

Biographische Skizze.

Thomas Andrews wurde am 19. December 1813 in Belfast geboren. Im Semester von 1828—29 ging er nach Glasgow um Chemie zu studieren, und schon in diesem Alter veröffentlichte er zwei wissenschaftliche Abhandlungen. Nachdem er in Dublin vier Jahre als Student der Medicin weiter gearbeitet hatte, erhielt er 1835 das Diplom der *Royal College of Surgeons of Edinburgh* und auch den M. D. der *University of Edinburgh*. In demselben Jahre liess er sich in Belfast als Arzt nieder und wurde zum Professor der Chemie an der *Royal Belfast Academical Institution* ernannt. Während der unmittelbar hierauf folgenden Jahre brachte er mehrere werthvolle Arbeiten hervor, von denen die über die Wärme der chemischen Wirkungen bald von wissenschaftlichen Männern des In- und Auslandes gewürdigt wurden; 1844 wurde ihm eine Königliche Medaille zuerkannt, für Abhandlungen über die bei Substitution der Basen auftretende Wärmetönung. 1845 gab er seine Privatpraxis auf und wurde zum Vicepräsidenten des *Queen's College, Belfast* ernannt. 1849 wurde er Mitglied der *Royal Society*. Im Jahre 1855 fing er an eine Reihe von Abhandlungen über das Ozon zu veröffentlichen, zum Theil in Verbindung mit Prof. P. G. Tait. Anfang 1860 machte er einige Experimente über die Compressibilität der Gase, und im Jahre 1869 veröffentlichte er die erste seiner berühmten Abhandlungen »*Ueber die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie*«. Eine Reihe von Experimenten über die Compressibilität gewisser Mischungen von Kohlensäure und Stickstoff wurde schon vor 1874 gemacht, jedoch erst später, 1886, als hinterlassene Arbeit veröffentlicht. Im Jahre 1876 erschien die zweite seiner berühmten Arbeiten, »*Ueber den gasförmigen Zustand der Materie*«. Im

Jahre 1879 seiner Aemter als Vicepräsident und Professor der Chemie entsagend, lebte er in grosser Zurückgezogenheit und starb am 6. November 1885. Ehrenbezeugungen wurden ihm von vielen Instituten des In- und Auslandes erwiesen, und Gedächtnissfeiern in Anerkennung seiner der Wissenschaft und Erziehung geleisteten Dienste veranstaltet, während er noch am Leben war.

Resumé der Abhandlungen.

Die in der Abhandlung von 1869*) enthaltenen hervorragendsten Resultate sind im *Memoir* zu den »*Scientific Papers of Thomas Andrews*« (S. 52) gegeben wie folgt:

a) »Wird die Kohlensäure bei irgend einer Temperatur über $30^{\circ}9$ C. erhalten, so kann sie nicht einmal selbst zum Theil verflüssigt werden, auch nicht bei noch so starkem Drucke.

b) »Ist aber die Temperatur unter $30^{\circ}9$ C., so tritt die Verflüssigung schliesslich ein bei allmählicher Zunahme des Druckes, wobei der Druck des mit der Flüssigkeit coexistirenden Dampfes geringer wird, je nachdem die Temperatur sinkt.

c) »Man kann die verflüssigte Kohlensäure einen Kreisprocess im *Carnot'schen* Sinne auf folgende Weise durchlaufen lassen. Man lasse die Kohlensäure erst sich ausdehnen. Während dieser Stufe hat man den optischen Beweis, dass die Flüssigkeit und der Dampf nebeneinander in demselben Gefässe vorhanden sind, aber beim Abkühlen zu den ursprünglichen Werthen der Temperatur und des Volumens hat man den ganzen Inhalt noch einmal flüssig, obgleich in keinem Stadium der Operation das Vorhandensein zweier coexistirenden Phasen der Materie wahrnehmbar ist. Der Titel der Abhandlung wurde gemäss dieser Thatsache gewählt.

d) »Die Erklärung der beobachteten Abweichung vom *Boyle'schen* Gesetze liefert das Studium der Isothermen der

*) Wir bezeichnen diese mit [I].

Kohlensäure bei nicht viel über 30° C. liegenden Temperaturen. Denn *Andrews'* Messungen zeigen, dass das Product von Druck und Volumen (welches nach jenem Gesetze constant sein sollte) bei zunehmendem Drucke durch ein Minimum hindurchläuft, dann mit wachsendem Drucke schnell zunimmt. <

Dies, in anderer Form ausgedrückt, ergab die einfachen und klaren Definitionen von Zuständen, die gewöhnlich als Gas und Dampf nur undeutlich bezeichnet worden waren.

In der Abhandlung aus dem Jahre 1876 *) giebt *Andrews* seine weitere Untersuchung über die Kohlensäure, in welcher er eine lange Reihe von Messungen, insbesondere bei den Temperaturen 6°, 5, 64° und 100° 6 C. machte. Um diese Beobachtungen auf gleiche Temperatur reduciren zu können, wurden sowohl der Ausdehnungscoefficient bei constantem Drucke als auch der Druckcoefficient bei constantem Volumen bestimmt. Er verkörpert seine Resultate in einer Gleichung

$$v(1 - pv) = \text{const.}$$

für jede Isotherme, und fügt einige Erwägungen in Bezug auf die in wirklichen Gasen wirkenden Molekularkräfte hinzu.

Anmerkungen.

1) Zu S. 10 [I] und S. 38 [II]. Wurden die allgemeinen Schlüsse, zu denen *Andrews* durch seine Beobachtungen geführt ward, als feststehend betrachtet und seine Messungen mehrfach von anderen Forschern benutzt, so ist es doch wichtig, daran zu erinnern, dass seine Angaben des auf die Kohlensäure wirkenden Druckes, die aus der Volumenänderung in der Luftröhre abgeleitet wurden, nur angenäherte sind, entsprechend dem ins Auge gefassten Zwecke, wie er an mehr als einer Stelle ausdrücklich bemerkt. Darüber war er völlig klar, schon beim Beginn seiner Untersuchung, in deren Verlauf er

*) Wir bezeichnen diese mit [II].

versuchte, einen Apparat zu construiren, mit dem die Compressibilität der Luft oder eines anderen Gases in sogenannten Normaleinheiten gemessen werden konnte. Die Einrichtung, die er im Sinne hatte und die man aus dem folgenden Auszug (Memoir, S. 58—59) erkennen kann, ist im Principe wesentlich dieselbe, wie die, welche in neueren Zeiten von Prof. *Thiesen* (Zeitschrift für Instrumentenkunde, Bd. I, 1881, S. 114—116) ausgeführt und auch von Prof. *H. Kamerlingh Onnes*, an seinem offenen Manometer (Communications from the Phys. Laboratory at Leiden, No. 50) verwirklicht ist.

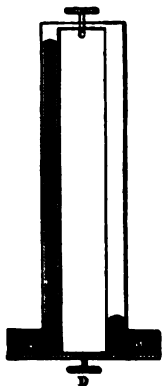


Fig. 12.

a) »Das Druckgefäss war ein zweifach zusammenhängender Raum, welcher auf zwei Wegen einfach zusammenhängend gemacht werden konnte, indem man eins der beiden conischen Ventile schloss und das andere öffnete. Dieser Raum wurde theils mit Quecksilber, theils mit Wasser gefüllt, wie das beigefügte rohe Diagramm es veranschaulicht, wo die schraffirten Theile das Quecksilber vertreten.

»Ist das Ventil *D* geöffnet, aber *C* geschlossen, so ist der Druck in *A* und *B* gleich; aber ist *C* geöffnet, nachdem *D* geschlossen war, so ist der Druck in *A* grösser als der in *B* um eine Grösse, die man aus der Niveaudifferenz des Quecksilbers in den beiden Verticalröhren und den dem durchschnittlichen Drucke im Gefässe entsprechenden

den Dichtigkeiten des Quecksilbers und Wassers berechnen kann.

»Eine in der Wand von *B* angebrachte Druckschraube gestattet, den Druck nach Belieben zu ändern durch Aenderung des inneren Volumen des Gefässes. Eine Vorkehrung bei *B*, womit man Quecksilber hineinpressen kann, scheint getroffen worden zu sein.

b) »Mit *A* verbunden sind zwei Röhren, die mit Versuchsgasen angefüllt sind, während eine zweite solche Röhre mit *B* verbunden ist. Dies ist der wesentliche Gedanke des Apparates. Denken wir uns also bei *A* zwei Röhren mit Luft und Kohlensäure und bei *B* eine Luftröhre angebracht, welche letztere der bei *A* möglichst genau gleich ist. Wie auch das Gesetz

der Compressibilität der Luft sei, so gestattet diese Einrichtung offenbar einen in arithmetischer Reihenfolge ansteigenden Druck anzuwenden, denn man braucht nur die Luft bei *B* gerade so weit zu comprimiren, wie es mit der Luft bei *A* bei der letzten Compressionsstufe der Fall war, und so weiter. Auch kleinere Druckschrauben sind angebracht, um die Niveau-differenz der Quecksilbersäule möglichst genau gleich zu machen, sobald *D* geschlossen und *C* geöffnet ist.«

Die Compressibilität der Luft oder des Wasserstoffs oder Stickstoffs als genau bekannt vorausgesetzt, sind wir nun trotzdem weit davon entfernt, die wahren Werthe des Druckes in *Andrews'* Kohlensäureröhren berechnen zu können. Es giebt mehrere Correctionen, die an seine directen Messungen angebracht werden müssen, für welche aber die in den Abhandlungen gegebenen Data nicht ausreichen. Glücklicherweise sind indessen die Laboratoriums-Notizbücher von *Andrews*, worin auch seine Messungen der Compressibilität der Kohlensäure niedergeschrieben sind, noch erhalten, und werden in nächster Zeit veröffentlicht werden. In Erwartung dessen schalten wir hier ein Paar Anmerkungen ein, von denen einige nicht ganz nutzlos gefunden werden mögen, weil man daraus eine mehr oder weniger klare Vorstellung des Genauigkeits-grades jener Messungen bekommen wird.

2) Zu S. 29 [II]. Viel Aufmerksamkeit und Sorgfalt wurde von *Andrews* auf den Verschluss seiner Druckschrauben verwandt. In einer seiner Abhandlungen, »Vorläufige Notizen weiterer Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Materie in flüssigen und gasförmigen Zuständen unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen« (Proc. of the R. S. of London, vol. 23, 1875, S. 514) sagt er:

»Auf diese Weise« (siehe S. 29–30) »wird die in den Poren des Leders eingeschlossene Luft ohne Gebrauch von Wasser entfernt und ein so vollständiger Verschluss erhalten, dass, wie mir scheint, und so weit meine Erfahrung reicht, nie ein Fehler entsteht, vorausgesetzt, dass man sich des mit Wasser gefüllten Cylinders bedient. Es ist merkwürdig, dass derselbe Verschluss in einem speciell für den Zweck aus Schmiedeeisen construirten, mit Quecksilber angefüllten Apparat immer nachgab, sogar im Laufe weniger Tage beim Drucke von 40 Atmosphären.«

Ferner erzählt *Andrews*, wie eine unerwartete Schwierigkeit entstand mit seinem, vielleicht gemäss dem oben skizzirten Principe construirten Apparat, infolge davon, dass der Verschluss der Schraube nicht hielt, wenn das Leder mit Quecksilber anstatt mit Wasser in Berührung kam.

Die folgende Bemerkung, die zu der hinterlassenen, erst 1886 veröffentlichten Abhandlung hinzugefügt wurde, hat einiges Interesse für uns, denn man wird dadurch veranlasst zu vermuthen, dass die Messungen von [I] wohl von der nachstehenden Störung nicht ganz frei sein könnten.

»Nur eine Vorsichtsmassregel muss erwähnt werden. Wird nämlich der Druck im Laufe einer Messung beträchtlich erhöht oder vermindert, so soll das Ablesen nur nach einiger Zeit gemacht werden, weil der Apparat, der gar keine Spur des Leckwerdens zeigt, Zeit braucht, sich dem neuen Verhältnisse anzupassen. Ich vermuthete, dies sei durch den langsamen Wechsel des vom Leder eingenommenen Volumens verursacht. In der That, die Wirkung ist ebenso bemerkbar bei plötzlicher Abnahme des Druckes wie bei Steigerung desselben. Im ersten Falle wird das Quecksilber im Manometer sichtlich einige Zeit steigen. Als ich früher bei sehr hohem Drucke arbeitete, pflegte ich die Beobachtung möglichst schnell nach jeder Drucksteigerung zu machen, aber seitdem ich die Function des Apparates erkannte, habe ich immer allen Theilen Zeit gelassen, sich dem neuen Verhältnisse anzupassen; dann waren die Ablesungen sehr leicht und genau vorzunehmen.«

3) Zu S. 6 [I] und S. 30—31 [II]. Das Reinigen, das Calibrieren der Glasröhre und die Bestimmung des Normalvolumens des in ihr enthaltenen Gases sind sehr wichtige Umstände, die mit grosser Sorgfalt auszuführen sind. Diese letzte Bestimmung ist in [I] auf S. 6 und in [II] auf S. 31 geschildert. In den vorher erwähnten »Notizen« spricht *Andrews* von der letzteren Methode als einer solchen, bei der »das von dem Gase vor der Zusammendrückung eingenommene ursprüngliche Volumen nun mit viel geringerer Mühe und grösserer Genauigkeit gemessen werden kann, als bei der früher beschriebenen Methode der Fall war«. Was die verschiedenen oben erwähnten Bestimmungen betrifft, wird man mehrere Punkte finden, die wohl nur aus seinen Laboratoriums-Notizbüchern geklärt werden können.

UNIVERSITY OF MICHIGAN
JUN 23 1908

